

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3° Cycle Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par

Françoise SIMONIN

Licenciée ès-Sciences

SUJET

Etude de réactions de l'heptanal
par chromatographie gaz-liquide

Soutenue le 29 Mai 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. Ch. EYRAUD

Président

R. GELIN

J. ROBIN

Ch. DANEYROLLE

} Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

3^e Cycle Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE APPLIQUÉE

par

Françoise SIMONIN

Licenciée ès-Sciences

SUJET

Etude de réactions de l'heptanal
par chromatographie gaz-liquide

Soutenue le 29 Mai 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. Ch. EYRAUD

Président

R. GELIN

J. ROBIN

Ch. DANEYROLLE

} Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0027

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON
PRETTRE
COURTY
KUHNER
MALECOT
PARIS
AUMERAS
COLONGE
JANIN
FLANDRIN
BERNARD
DUFAY Jean
NIGON
GAUTHIER Henri

Minéralogie
Chimie Industrielle
Chimie-Physique
Botanique
Mécanique rationnelle et appliquée
Chimie minérale
Chimie générale II
Chimie organique
Physique générale
Géologie appliquée
Physique industrielle
Astronomie
Zoologie expérimentale
Géologie générale

Professeurs

MM. WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de chimie organique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur R.GELIN notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée et la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches.

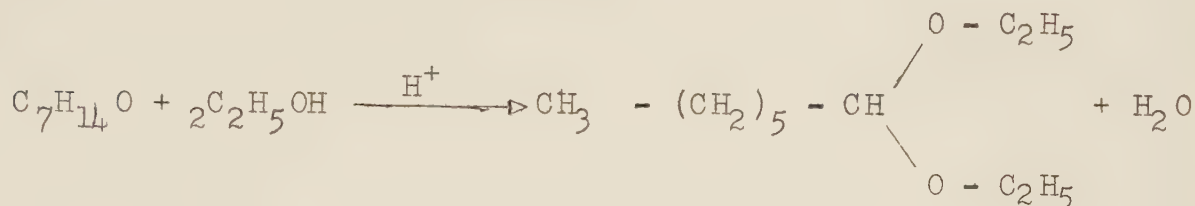
Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Ch.EYRAUD pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury.

Nous remercions également Monsieur J.ROBIN, Maître de Conférence à l'I.N.S.A. et Monsieur Ch.DANEYROLLE, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon qui ont bien voulu faire partie de notre Jury.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre très sincère amitié.

I N T R O D U C T I O N

Par catalyse acide, un alcool donne avec un aldéhyde, un acétal. Nous avons étudié la formation de l'acétal obtenu par condensation de l'heptanal avec l'alcool éthylique suivant la réaction globale :



Le catalyseur employé est une résine échangeuse d'ions qui présente, sur les acides ordinaires, l'avantage de s'éliminer du milieu réactionnel, par simple filtration; La méthode de dosage utilisée est la chromatographie gaz-liquide qui permet de n'employer qu'une quantité infime de substance (3 μ l) et de doser simultanément les quatre constituants du mélange.

- La première partie de notre travail a eu pour but l'étude de la chromatographie en phase gazeuse et la mise au point du dosage. Puis nous avons déterminé la vitesse de la réaction et mis en évidence, tant par le bilan de la réaction que par l'apparition d'un pic supplémentaire sur le chromatogramme, que l'heptanal subissait en même temps une autre transformation. - Dans la troisième partie de notre travail, nous avons essayé d'élucider la nature de cette réaction secondaire.

C h a p i t r e 1

CHROMATOGRAPHIE GAZ - LIQUIDE

I - T H E O R I E

A - DEFINITIONS.

Le principe des séparations par chromatographie de partage gaz-liquide a été émis en 1941 par MARTIN et SYNGE (1), mais faute de réalisations pratiques, ce n'est qu'en 1952 que JAMES et MARTIN (2) ont publié leur premier mémoire d'application. Depuis, cette méthode a reçu un développement extraordinaire. Nous rappellerons rapidement la définition des termes employés dans cette technique.

- La colonne de chromatographie est remplie d'un liquide peu volatil réparti sur un support. Ce remplissage constitue la phase fixe ou stationnaire. Les substances à séparer constituent les solutés et le gaz qui les véhicule est le gaz vecteur. L'ensemble soluté - gaz vecteur forme la phase mobile. Un soluté sera entraîné d'autant plus rapidement que sa solubilité dans le solvant fixe sera plus faible (et sa pression de vapeur saturante dans le gaz vecteur plus grande). Autrement dit, le mouvement des solutés dépendra uniquement de leur coefficient de partage entre les deux phases.

- Un appareil classique de chromatographie en phase gazeuse peut être représenté par le schéma de principe suivant.

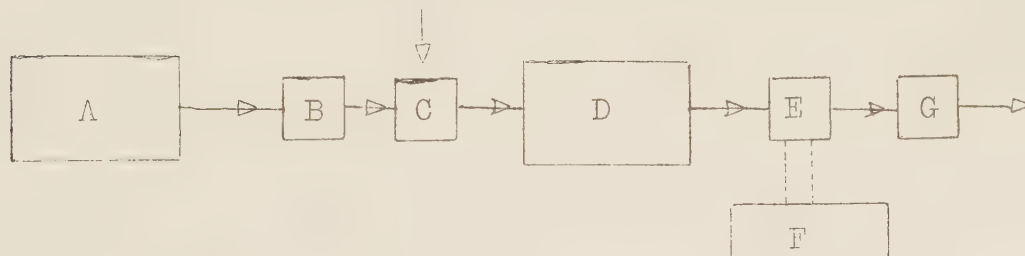


Fig.1

- A = Réserve de gaz
- B = Détente, régulation du débit du gaz vecteur
- C = Chambre d'injection de l'échantillon
- D = Colonne de chromatographie et son étuve
- E = Système de détection
- F = Enregistreur
- G = Débitmètre

- Le détecteur peut, en fonction du temps :

. soit sommer les quantités intrinsèques des divers solutés dans le gaz vecteur, à la sortie de la colonne. Il est dit alors intégral et on obtient une courbe en gradins (Figure 2).

. soit mesurer la concentration instantanée des solutés; il est dit, dans ce cas, différentiel. Et son tracé constitue une série de pics qui, dans des conditions opératoires convenables, sont approximativement des Courbes de GAUSS. (Figure 3). C'est le système le plus couramment employé.

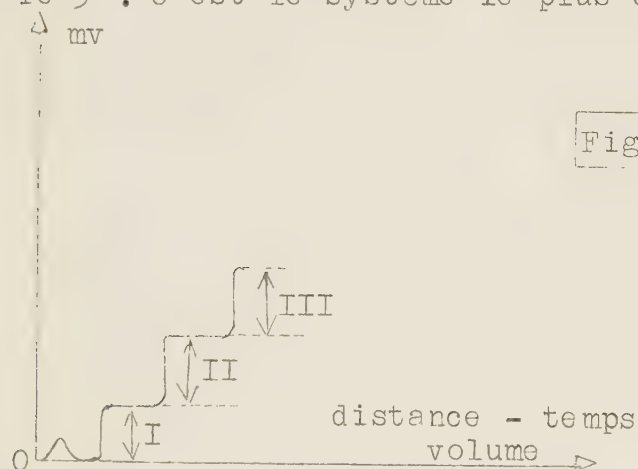


Fig. 2

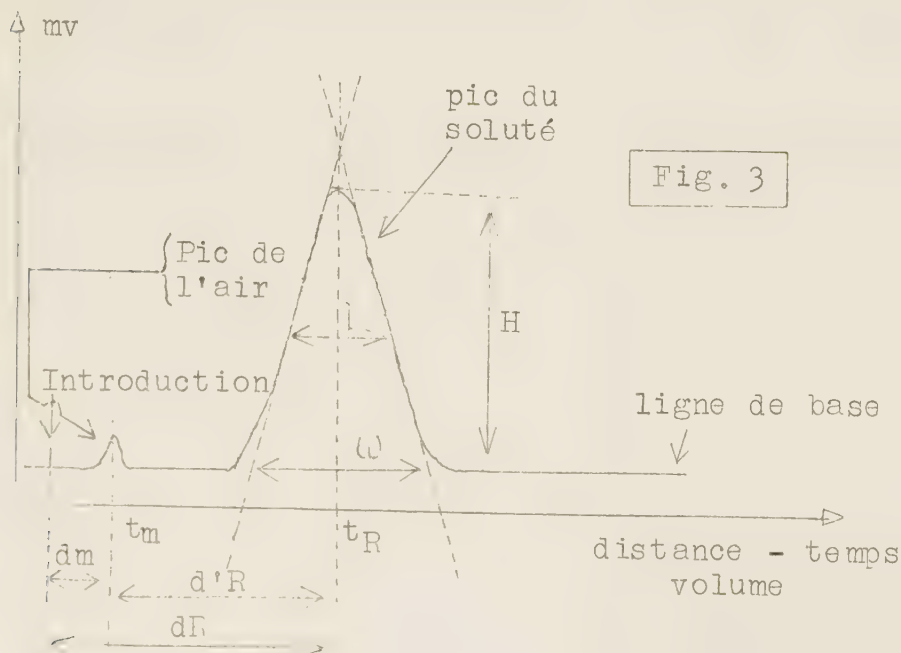


Fig. 3

Sur la figure 3, nous voyons :

- la ligne de base qui est décrite par la plume lorsque l'enregistreur ne dévie pas et que le papier se déroule.

- d_m = distance entre l'introduction et le sommet du pic de l'air. Un gaz inerte n'étant pas retenu sur la colonne, d_m représente l'espace mort hors colonne et l'espace vide dans la colonne.

- H = hauteur du pic du soluté
- W = largeur du pic
- l = largeur à mi-hauteur
- d_R = distance de rétention
- $d_R' = d_R - d_m$ = distance de rétention apparente

Le système d'enregistrement possédant un déroulement de papier constant dans le temps avec une vitesse u , les distances mesurées sur le papier sont proportionnelles aux temps :

$$t_m = \frac{d_m}{u} \quad t_R = \frac{d_R}{u} \quad \text{temps de rétention}$$

et si on appelle D_S le débit gazeux à la sortie de la colonne (lui aussi constant dans le temps), les volumes de rétention calculés d'après ce chromatogramme sont :

$$V_m = D_S t_m = D_S \frac{d_m}{u}$$

$$V_R = D_S t_R = D_S \frac{d_R}{u}$$

Ces volumes de rétention représentent la quantité de gaz porteur qui s'est écoulée dans la colonne depuis l'entrée du soluté jusqu'à sa sortie.

$$V_R' = V_R - V_m = \frac{D_S (d_R - d_m)}{u}$$

Ceci étant valable pour une vitesse linéaire constante, v , du gaz vecteur. Pour tenir compte de la variation de v , on applique un coefficient de perte de charge, le coefficient de JAMES et MARTIN :

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_e/P_s)^2 - 1}{(P_e/P_s)^3 - 1}$$

avec :

P_e = pression d'entrée de la colonne en bar.

P_s = pression de sortie de la colonne en bar.

D'où :

$$V_R^\circ = j V_R$$

$$(V_R^\circ)' = V_R^\circ - V_m^\circ = j \frac{D_S (d_R - d_m)}{u}$$

Les auteurs anglo-saxons représentent $(V_R^\circ)'$ par V_N qu'ils appellent volume de rétention net.

On peut le rapporter à l'unité de masse de phase fixe à 0°C, donnant le volume de rétention spécifique.

$$V_g = (V_R^\circ)' \cdot \frac{273}{m_f T_c}$$

où

m_f = masse de phase stationnaire dans la colonne en grammes.

T_c = température de la colonne en °K.

Les volumes de rétention sont, tous autres facteurs restant constants, caractéristiques de chaque soluté. En outre l'aire de chaque pic est proportionnelle à la quantité de soluté.

En reprenant la théorie des plateaux utilisée pour les colonnes à distiller, un plateau est la tranche de colonne d'épaisseur telle que la phase mobile qui en sort soit en équilibre avec la phase fixe qui y est contenue. Le nombre de plateaux est calculé approximativement par la formule suivante, due à JAMES et MARTIN (?) :

$$n = 16 \frac{d^2_{L_1}}{\omega^2}$$

Dans cette formule on voit que ne figure pas la masse de l'échantillon. Si donc il n'y a pas de surcharge de la colonne (ce qui romprait la condition d'équilibre imposée), la largeur du pic est indépendante de la quantité de soluté introduite. La largeur à mi-hauteur ($\frac{\omega}{2}$) est elle-même constante et la surface du pic, S, est proportionnelle à sa hauteur puisque :

$$S = H l = H \frac{\omega}{2}$$

B . ANALYSE QUANTITATIVE .

De ce qui précède on voit que l'on pourra donc employer pour une mesure quantitative, soit la détermination de la hauteur, soit celle de la surface.

Nous n'étudierons que le cas où le détecteur est une cellule à conductibilité thermique.

1 - Principe de fonctionnement d'une cellule à conductibilité thermique ou catharomètre.

La température prise par un fil fin, chauffé électriquement, dépend, à énergie constante, de la nature du gaz qui l'entoure. Par suite, tous les autres facteurs restant constants sa résistance sera sous la dépendance de la composition gazeuse. Si donc ce fil constitue l'une des quatre résistances d'un pont de WHEATSTONE, muni dans sa branche dia-

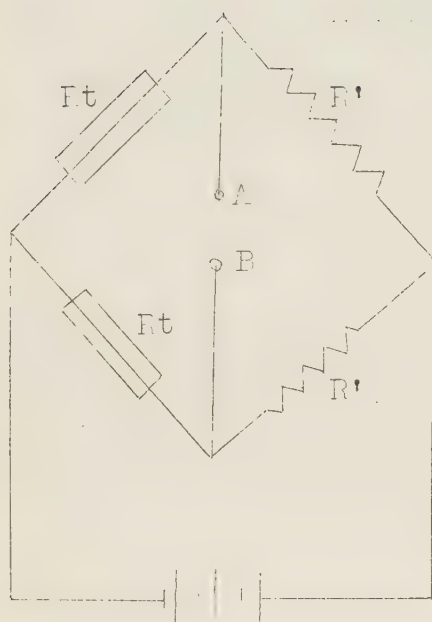


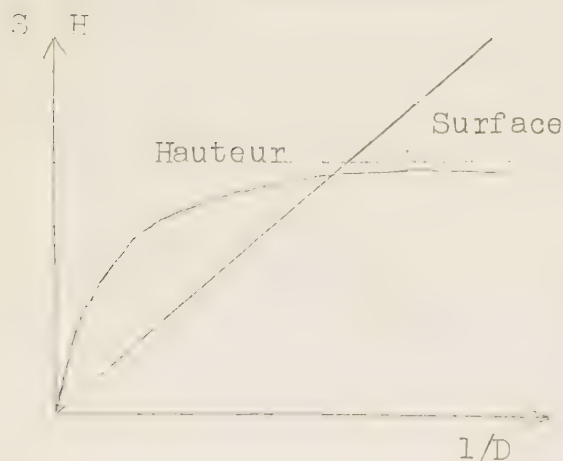
Fig. 4

gonale d'un appareil de mesure (Figure 4), et si en l'absence de soluté, ce pont est équilibré pour le gaz vecteur, toute modification des gaz entourant le fil détecteur amènera un déséquilibre du pont. La tension mesurée aux bornes de la branche diagonale étant de l'ordre du millivolt, on peut, après amplification, l'envoyer sur un appareil enregistreur. Pour des raisons de stabilité, il est plus commode d'effectuer des mesures relatives de conductibilité thermique: on utilise le montage à deux cellules, l'une exclusivement traversée par le gaz vecteur constitue la branche de référence, l'autre traversée par le gaz vecteur chargé des solutés sert de branche de mesure.

2 - Facteurs influençant la mesure.

Les facteurs à considérer pour savoir si, dans une mesure quantitative, il vaut mieux employer la hauteur ou la surface sont nombreux.

a) - Débit du gaz

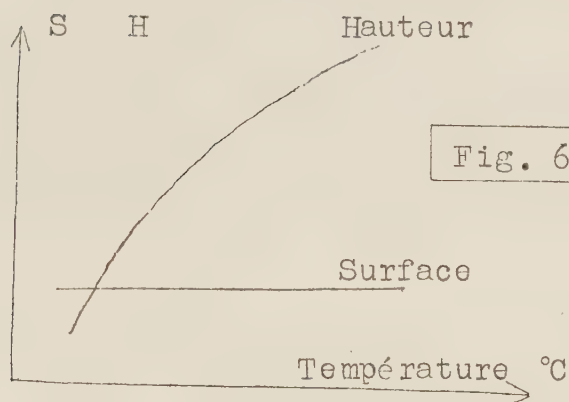


Si l'on trace la courbe de la hauteur ou de la surface en fonction de l'inverse du débit on voit que:

- la surface du pic est proportionnelle à l'inverse du débit mais la hauteur ne suit pas cette loi.

Fig. 5

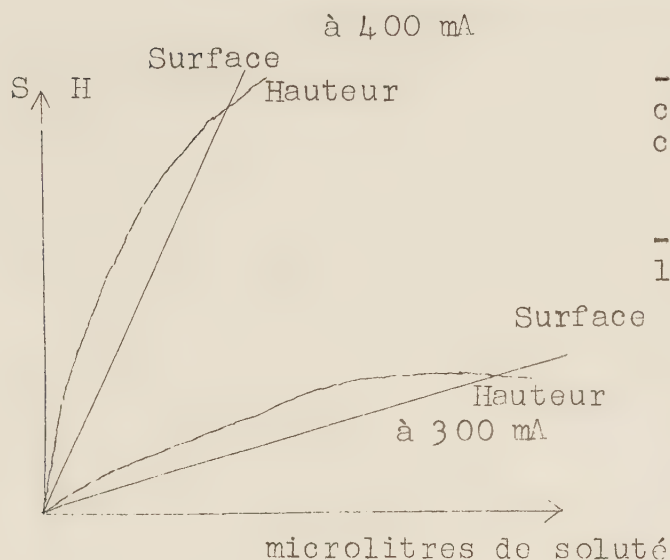
b) - La température de la colonne.



- La surface ne varie que peu avec la température de la colonne si le même débit gazeux est maintenu.

- La hauteur, au contraire, présente une très grande variation avec le changement de température de la colonne. On est donc obligé d'opérer à une température rigoureusement constante.

c) - Courant parcourant le filament.



- La surface augmente environ comme le cube du courant parcourant le filament.

- La hauteur suit à peu près la même loi.

d) - Taille de l'échantillon.

La figure précédente montre que la surface croît linéairement avec la quantité de soluté injectée. La hauteur ne suit pas cette loi.

Toutefois la linéarité de la réponse, exprimée en surface, donne encore lieu à controverse. C'est ainsi, ne nous intéressant au'aux publications récentes, que MESSMER, ROSIE et AGAPREIGHT, en 1959, (3), SCHMAUCH et DINNERSTEIN en 1960 (4)

HOFFMANN, en 1962 (5) l'affirment quelle que soit la nature du soluté utilisé, à condition de ne pas surcharger la colonne, cette surcharge étant évaluée par SCHMAUCH et DINNERSSTEIN à 8 moles % de substances organiques dans le gaz vecteur.

Mais SMITH et POWDEN, en 1964 (6), d'après leurs résultats et ceux de KAUFER (7) et de KEULFMANS et ses collaborateurs (8), arrivent à la conclusion inverse. On a tenté de donner des explications à cette non linéarité. Elle est attribuée à des maxima dans les isothermes de conductibilité des mélanges gazeux (8), (9), à des phénomènes de décomposition (10) ou à une combinaison des effets de conductibilité thermique et capacité calorifique.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, et qui seront exposés à la fin de ce chapitre sont en complet accord avec ceux de SCHMAUCH et DINNERSSTEIN.

e) Influence de la colonne.

La longueur de la colonne, le diamètre des particules du remplissage font varier le débit. La nature et la quantité de la phase stationnaire agissent surtout sur le temps de rétention. Ces facteurs agiront donc sur la valeur absolue de la réponse donnée par un constituant particulier, mais non sur les surfaces relatives.

La symétrie du pic est affectée aussi par le remplissage de la colonne ainsi que par les conditions opératoires, (débit, température...). Il n'est malheureusement pas toujours possible d'éviter le "traînage" des pics, dû à l'adsorption du soluté s'il est très polaire. L'eau, par exemple, ne donne jamais une courbe de GAUSS; on peut seulement limiter la traînée. Il est bien évident que dans ce cas les surfaces ne pourront pas être mesurées par le produit H^2 , et que la hauteur du pic ne pourra être utilisée pour une mesure quantitative.

f) Influence de la nature du soluté.

Il a longtemps été négligé dans l'analyse de substances organiques.

CHOVEN et LEREE (12), dans leur exposé sur les théories et techniques de la chromatographie en phase gazeuse publié

en 1959, écrivent que les conductibilités thermiques des substances organiques sont très faibles par rapport à celle d'un gaz vecteur léger comme l'hydrogène ou l'hélium; il est donc possible de les considérer comme identiques entre elles, ce qui évite les étalonnages propres à chaque soluté.

Pour certains, la surface est une mesure directe de la concentration molaire (13), (14); pour d'autres, au contraire, elle donne la concentration pondérale (15), (16), (17).

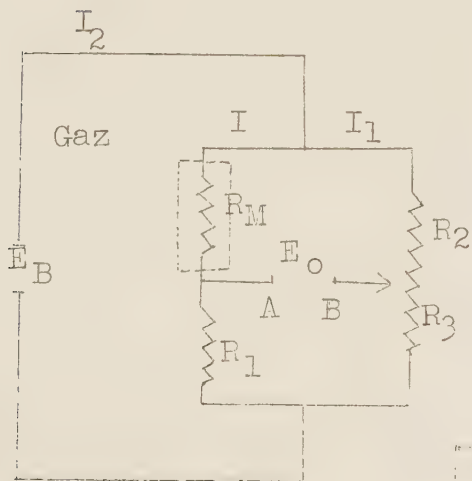
En fait on s'aperçut qu'il était nécessaire de faire un étalonnage, la réponse ne suivant pas une loi simple, et donnant des erreurs allant jusqu'à 50 %; (3), (18), (19).

BROWNING et WATTS (19) proposèrent d'employer comme facteurs correctifs la conductibilité thermique des solutés. Depuis, de nombreux chercheurs ont essayé de relier ces facteurs à des grandeurs physiques des corps en question et de prévoir ces facteurs de réponse (4), (5), (6).

3 - Calcul de la réponse donnée par une cellule à conductibilité thermique.

SCHMAUCH et DINNENSTEIN (4) ont établi l'équation de réponse d'une cellule dans laquelle le transfert de chaleur se fait uniquement par le gaz qui la traverse, à l'exclusion de tout autre mode. Ce qui est le cas des cellules employées en chromatographie.

Elle peut être représentée par le schéma ci-contre.



En principe une chambre de référence contenant le gaz vecteur et une résistance semblable à R_M remplacé R_1 ou R_2 . Cependant pour simplifier l'établissement d'une expression pour E_O , les résistances R_1 , R_2 , R_3 et la tension du pont E_B seront considérées comme constantes pour une faible variation de concentration.

Fig. 8

On obtient E_O , différence de potentiel entre A et B, en considérant la variation de la résistance dans le circuit, puis en la reliant à la variation de conductibilité thermique,

On a

$$I_1 = \frac{E_B}{R_2 + R_3} \quad (1)$$

$$I = \frac{E_B}{R_M + R_1} \quad (2)$$

A l'équilibre

$$E_O = 0 = E_B \frac{R_M}{R_1 + R_M} - E_B \frac{R_2}{R_2 + R_3} \quad (3)$$

Quand la composition du gaz est changée, R_M prend une nouvelle valeur R'_M et la réponse devient:

$$E_O = E_B \frac{R'_M}{R_1 + R'_M} - E_B \frac{R_2}{R_2 + R_3} \quad (4)$$

En combinant 2, 3 et 4 on a :

$$E_O = \frac{IR_1}{R_1 + R'_M} (R'_M - R_M) \quad (5)$$

Pour une cellule à filament chaud :

$$R_M = R_O (1 + \alpha \Theta_R) \quad (6)$$

$$R'_M = R_O (1 + \alpha \Theta_R + \alpha \Delta \Theta_R) \quad (7)$$

où

R_0 = Résistance du filament à 0°C

α = Coefficient de température de la résistance

Θ_R = Température de l'élément sensible

$\Delta\Theta_R$ = Variation de température accompagnant une variation dans la conductibilité thermique du gaz.

De 6 et 7 on tire :

$$R'_M - R_M = \alpha R_0 \Delta\Theta_R \quad (8)$$

La chaleur transportée par conduction du fil aux parois de la cellule est, à l'équilibre, égale à celle fournie par le courant.

$$I^2 R_M = a J \lambda_1 (\Theta_R - \Theta_w) \quad (9)$$

$$I'^2 R'_M = a J \lambda_M (\Theta_R - \Theta_w + \Delta\Theta_R) \quad (10)$$

où

a = constante de la cellule qui dépend de la surface et de la longueur sur lesquelles le gaz passe.

J = équivalent mécanique de la chaleur

λ_1 et λ_M = conductibilités thermiques à la température moyenne entre celle du filament Θ_R et celle des parois de la cellule Θ_w , du gaz vecteur et du mélange, respectivement.

Dans l'équation (10) écrite pour un gaz de conductibilité thermique plus faible que λ_1 , Θ_R a été augmentée d'une quantité $\Delta\Theta_R$. R_M est donc augmentée à R'_M et I réduit à I' .

Des équations (9) et (10) on tire:

$$(11) \quad \Delta \Theta_R = \frac{I^2 R_M}{a J} \left[\frac{\lambda_1 \frac{R'_M}{R_M} \left(\frac{I'}{I} \right)^2 - \lambda_M}{\lambda_1 \lambda_M} \right]$$

En portant cette valeur dans (8) on tire $R'_M - R_M$ qu'on porte dans (5). On a alors:

$$(12) \quad E_O = \frac{I^3 R_1 R_O R_M}{a J (R_1 + R'_M)} \left[\frac{\lambda_1 \frac{R'_M}{R_M} \left(\frac{I'}{I} \right)^2 - \lambda_M}{\lambda_1 \lambda_M} \right]$$

Il existe entre I' et I la relation

$$E_B = I (R_1 + R_M) = I' (R_1 + R'_M)$$

d'où

$$E_O = \frac{I^3 R_1 R_O R_M}{a J (R_1 + R_M)} \left(1 - \frac{E_O}{I R_1} \right) \left[\frac{\lambda_1 \left(1 + \frac{E_O}{I R_M} \right) \left(1 - \frac{E_O}{I R_1} \right) - \lambda_M}{\lambda_1 \lambda_M} \right] \quad (13)$$

SCHMAUCH et DINNERSSTEIN transforment cette équation en un produit de deux facteurs, l'un tenant compte des paramètres de la cellule, C_W , l'autre des conductibilités thermiques.

En tirant I de l'équation (9) et en portant dans (13) on a :

$$E_O = C_W \left(1 - \frac{E_O}{I R_1} \right) \left[\frac{\lambda_1 \left(1 + \frac{E_O}{I R_M} \right) \left(1 - \frac{E_O}{I R_1} \right) - \lambda_M}{\lambda_M} \right] \sqrt{\lambda_1} \quad (14)$$

avec

$$C_W = \sqrt{\frac{a J}{R_M}} \propto (\Theta_R - \Theta_W)^{3/2} \frac{R_O R_1}{R_1 + R_M}$$

La constante de cellule, a , (20), pour les cylindres coaxiaux d'une chambre et d'un filament, a pour valeur :

$$a = \frac{2 \pi L}{\ln \frac{r_w}{r_f}}$$

avec

L = longueur du filament

r_f et r_w = rayons du filament et de la paroi, respectivement.

De plus E_o , dans une analyse chromatographique, est beaucoup plus faible que IR_M ou IR_1 , ce qui permet de négliger les rapports :

$$\frac{E_o}{IR_1} \quad \text{ou} \quad \frac{E_o}{IR_M} \quad \text{devant } 1$$

On a donc d'une façon approximative

$$E_o \simeq C_W \sqrt{\lambda_1 \frac{\lambda_1 - \lambda_M}{\lambda_M}} \quad (15)$$

On aboutit pour une thermistance à la même formule avec pour C_W la valeur C_Θ

$$C_\Theta = \sqrt{\frac{a J}{R_M}} \left(- \frac{B R_M}{R_o T^2} \right) (\Theta_R - \Theta_W)^{3/2} \frac{R_o R_1}{R_1 + R_M}$$

B dépend du matériau dont est fait la thermistance.

$\frac{B R_M}{R_o T^2}$ = coefficient de température de résistance pour la thermistance. Il diminue quand Θ_R augmente, alors que ce coefficient pour un filament chaud est constant. Cette équation permet, si l'on connaît les conductibilités thermiques, de prévoir la réponse donnée par les différents corps.

HOFFMANN (5) préfère écrire l'équation (15) sous la forme d'un produit de quatre facteurs.

Réponse = facteur de la cellule x facteur pour le gaz vecteur x variation de conductibilité thermique molaire x concentration du soluté.

d'où

$$E_0 \approx C_W \cdot \sqrt{\lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_M}{x \lambda_M} \cdot x \quad (16)$$

Ce qui permet d'étudier la variation de la réponse causée par la nature des différents corps séparés durant une analyse G.L.C., cette variation étant donnée par :

$$F = \frac{\lambda_1 - \lambda_M}{x \lambda_M} \quad (17)$$

4 - Conductibilité thermique des mélanges gazeux.

Si la conductibilité thermique des mélanges gazeux suivait une loi simple d'additivité, nous aurions :

$$\lambda_M = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 \quad (18)$$

avec x_2 = fraction molaire du corps étudié dans le gaz vecteur

$$x_1 = 1 - x_2$$

Mais la théorie cinétique élémentaire des gaz ne prédit pas une telle additivité. En effet quand deux gaz sont mélangés, la conductibilité thermique n'est pas modifiée seulement par le remplacement de molécules ayant une grande vitesse de transport, par des molécules en ayant une plus faible. Il faut aussi tenir compte de la variation du libre parcours moyen pour une molécule donnée quand elle est à l'état pur ou dans un mélange, puisqu'on introduit des molécules ayant un diamètre de collision différent.

Au lieu de l'équation (18) nous aurons donc :

$$\lambda_M = \lambda_1 \frac{\Lambda'_1}{\Lambda_1} + \lambda_2 \frac{\Lambda'_2}{\Lambda_2} \quad (19)$$

Λ et Λ' représentent les libres parcours moyens des molécules gazeuses à l'état pur et dans le mélange, respectivement.

Ceci correspond à l'équation de WASSILJEWA (21)

$$\lambda_M = \frac{\lambda_1}{1 + \frac{x}{1-x} A_{12}} + \frac{\lambda_2}{1 + \frac{1-x}{x} A_{21}} \quad (20)$$

Le même type de relation a été donné par SUTHERLAND (22) et par TIESEN (23) pour la viscosité des mélanges gazeux, mais il n'y a aucune preuve pour que les constantes soient les mêmes.

Les constantes de WASSILJEWA sont obtenues d'après la théorie simplifiée des libres parcours moyens par l'expression.

$$A_{12} = \text{facteur} \cdot \frac{\infty \sigma_{12}^2}{\infty \sigma_1^2} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \cdot \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_1}{T}} \quad (21)$$

où

$\infty \sigma$ = diamètre de collision effectif qui est indépendant des forces attractives et qui est obtenu par extrapolation à température infinie par la formule de SUTHERLAND.

C_1, C_2 = constantes de SUTHERLAND pour les collisions dans le gaz vecteur et dans la substance, respectivement.

$C_{12} = \sqrt{C_1 C_2}$ = constante de SUTHERLAND pour les collisions entre le gaz vecteur et les molécules de substance.

M_1, M_2 = Poids moléculaires du gaz vecteur et de la substance, respectivement.

T = Température absolue.

En fait il vaut mieux employer les valeurs des diamètres de collision obtenues à partir des résultats de la viscosité, plutôt que celles données par la littérature, ces dernières dépendant trop de la méthode d'extrapolation utilisée pour éliminer l'influence de la température. On a donc :

$$(22) A_{12} = \frac{\alpha}{4} \left[1 + \sqrt{\frac{T\eta_1}{T\eta_2} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} \frac{1 + \frac{C_1}{T}}{1 + \frac{C_2}{T}}} \right]^2 \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right) \right]^{1/2} \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{\frac{1}{2} + \frac{C_1}{T}}$$

$T\eta_1, T\eta_2$ = coefficients de viscosité dynamique du gaz vecteur et de la vapeur de substance, respectivement, à la température T.

α = facteur de proportionnalité. Il tient compte du fait que la persistance de la vitesse n'est pas identique pour des collisions entre des molécules de même sorte et des molécules différentes. Mais quand on emploie un gaz vecteur léger il est sensiblement égal à 1, et ne varie que de 1 à 2 % pour les différentes substances organiques.

Il existe de nombreuses formules de ce type qui diffèrent entre elles par la valeur de l'exposant du terme $\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)^n$, n allant de $-\frac{1}{2}$ à $+\frac{3}{4}$. En fait quand $M_2 \gg M_1$, ce qui est le cas pour les vapeurs organiques et l'hydrogène, la valeur exacte de cet exposant a peu d'importance.

5 - Valeur théorique du facteur de réponse.

En portant la valeur de λ_M donnée par l'équation (20) dans l'expression de F donnée par l'équation (17) et en tenant compte du fait que $x \ll 1$, HOFFMANN (5) met ce facteur

sous la forme:

$$F = \frac{\lambda_1 - \lambda_M}{x \lambda_M} \approx F_0 + fx \quad (23)$$

avec

$$F_0 = A_{12} - \frac{\lambda}{A_{21}} \quad (24)$$

$$f = A_{12} - \frac{\lambda}{A_{21}} (1 + 2 A_{12}) + \frac{\lambda}{A_{12}^2} (1 + \lambda) \quad (25)$$

$$\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

En général, il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs absolues de F, mais seulement la réponse molaire relative.

$$R M R = \frac{F}{F_R} \quad (26)$$

On peut dans ce cas écrire:

$$R M R = \frac{F}{F_R} = \frac{F_0 (1 + ax)}{F_{OR} (1 + Rx)} \approx \frac{F_0}{F_{OR}} \left[1 + ax - Rx \right]$$

avec

$$a = \frac{f}{F_0} \quad \text{et} \quad R = \frac{f_R}{F_{OR}}$$

Expérimentalement a et R sont du même ordre de grandeur, compris entre 0,8 et 9,95. Si l'on exprime R M R sous la forme :

$$R M R = \frac{F_0}{F_{OR}} \quad (27)$$

on commet une erreur qui est de l'ordre des erreurs de mesure.

Dans l'expression de F_0 (équation 24) on peut remarquer que λ est petit d'où le second terme est négligeable devant le premier et l'on a :

$$\frac{F_0}{F_{0R}} \approx \frac{A_{12}}{A_{1R}}$$

L'erreur commise variant entre 4 et 13 %.

Or

$$\begin{aligned} \frac{A_{12}}{A_{1R}} &= \frac{(\infty \sigma_1 + \infty \sigma_2)^2}{(\infty \sigma_1 + \infty \sigma_R)^2} \cdot \frac{(1 + \frac{M_1}{M_2})^{1/2}}{(1 + \frac{M_1}{M_R})^{1/2}} \cdot \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_{1R}}{T}} \\ \frac{A_{12}}{A_{1R}} &\approx \frac{(\infty \sigma_1 + \infty \sigma_2)^2}{(\infty \sigma_1 + \infty \sigma_R)^2} \cdot \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_{1R}}{T}} \quad (29) \end{aligned}$$

En première approximation le deuxième terme de l'équation (29) est égal à 0,97. On peut donc calculer la R M R si les diamètres de collision sont donnés dans la littérature.

6 - Accord avec l'expérience.

De ce qui précède on voit que l'addition d'un groupement structural augmente le diamètre de collision et par conséquent la R M R. On observe pour une série homologue, un accroissement sensiblement linéaire de la R M R avec le poids moléculaire (24).

Toutefois, quand il y a possibilité d'enroulement, ou formation de cycle, ou augmentation de la densité moléculaire par introduction d'un atome lourd, on aura une diminution de l'incrément, puisqu'il y a diminution du diamètre de collision. Ainsi pour les trois corps suivants ayant

sensiblement le même poids moléculaire, le benzène étant pris comme corps de référence, on a :

CORPS	n hexane	Cyclohexane	Chlorure de méthylène
P M	86	84	85
RMR Hélium	120	108	101-103
RMR Hydrogène	123	105	99

D'une autre façon, le rapport des pics d'un chromatogramme donnera la fraction molaire des composants si l'on a ces rapports $\frac{F}{F_R}$ identiques.

Cette théorie se trouve en défaut dans le cas de corps polaires pouvant donner des liaisons hydrogène. Dans ce cas HOFFMANN suggère d'employer comme valeur de C_{12} celle donnée par la relation :

$$C_{12} = 0,73 \sqrt{C_1 C_2}$$

On peut en outre remarquer que la réponse est indépendante du gaz vecteur employé à condition qu'il soit léger, et indépendante aussi de la température puisque :

$$\frac{F_o}{F_{OR}} \sim \frac{A_{12}}{A_{1R}} = \text{cste} \cdot \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_{1R}}{T}}$$

Les constantes de SUTHERLAND des substances organiques sont du même ordre de grandeur, ce terme varie donc peu avec la température.

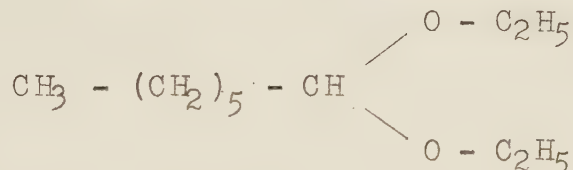
II - P R A T I Q U E

A - MISE AU POINT DU DOSAGE.

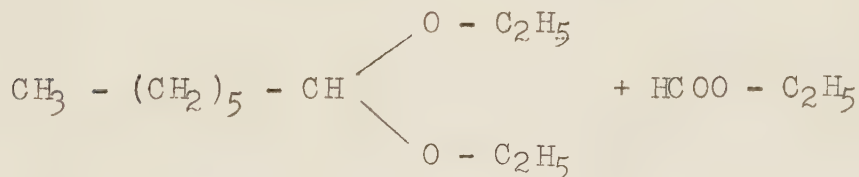
1 - Obtention et propriétés des constituants du mélange.

- Heptanal $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHO}$ Aldéhyde du commerce redistillé sous azote et sous vide
 $\text{Eb}_{15} = 47^\circ\text{C}.$

- Acétal diéthylique de l'heptanal ou diethoxy-1-lheptane



Nous l'avons synthétisé à partir de l'heptanal et de l'orthoformiate d'éthyle.



Mode opératoire.

- A un mélange de 124 g. d'heptanal fraîchement distillé et de 144 g. d'orthoformiate, on ajoute la solution encore chaude de 3,2 g. de $\text{NO}_3 \text{NH}_4$ dans 40 ml d'alcool absolu. On chauffe doucement. La réaction démarre assez violemment. On porte à reflux pendant 45 minutes. Après refroidissement la solution brun-foncée est filtrée, le filtrat est placé avec le double de son volume d'éther, lavé plusieurs fois avec

NH₄OH diluée (jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de substances amorphes) puis à l'eau distillée. La couche étherée est mise à sécher sur K₂CO₃. On chasse l'éther, l'alcool et l'orthoformiate à pression atmosphérique. On recueille par distillation sous vide 101 g. d'acétal. Cet acétal se décompose par distillation à pression atmosphérique.

$$\text{Eb}_{21\text{mm}} = 98 - 99^\circ\text{C}$$

$$\text{Rdt} = 54 \%$$

$$n_D^{25} = 1,412$$

$$d_4^{25} = 0,832$$

Pureté vérifiée par spectrophotographie infra-rouge et chromatographie en phase gazeuse.

-Alcool éthylique C₂H₅OH, alcool absolu du commerce.

-Eau distillée

Les propriétés de ces différents corps, ainsi que les indices par lesquels ils seront représentés dans la suite de notre travail sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Corps	Indice	Formule	Poids moléculaire	d_4^{20}	$\text{Eb}_{760\text{mm}}^\circ\text{C}$
Aldéhyde	1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHO}$ $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	114	0,850	155
Acétal	2	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}$ $\begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$	188	0,830	204
Alcool	3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46	0,789	78
Eau	4	H ₂ O	18	0,9923	100

2 - Appareil utilisé.

a) - Les mesures ont été faites sur l'appareil de chromatographie gazeuse de PROLABO équipé d'une cellule à conductibilité thermique que l'on peut alimenter sous plusieurs tensions. Avec l'hydrogène comme gaz vecteur, la tension convenable est de 8 à 9 volts. La sensibilité de l'ensemble des cellules et du pont de mesure est réglable aux valeurs suivantes: 1/1 (max.), 1/2, 1/10, 1/20, 1/250. Nous avons vérifié qu'elles sont utilisables sans correction.

La chambre d'injection est munie d'un enroulement chauffant auxiliaire à allure réglable. La température de cette chambre ne peut être mesurée directement. Nous avons dû l'étalonner, le réglage ne correspondant pas aux valeurs données par le constructeur. (Notice Prolabo E 1724 d). Pour cela nous avons introduit un thermo-couple chromel-alumel dans la chambre. La température du four est maintenue à 102 °C. Nous avons obtenu les valeurs suivantes.

Graduations	0	10	20	30	50	60	70	80	90	96
mv	2,3	2,6	2,6	2,75	4	5,1	6,0	6,8	7,65	8,3
Température °C	56	64	64	67	98	124	146	166	187	202

Soudure froide 0,82 mv.

L'appareil est muni de deux systèmes de débitmètres:

- des débitmètres à tubes interchangeables gradués arbitrairement, placés à l'entrée et à la sortie du gaz vecteur.

- un débitmètre à bulles de savon placé à la sortie du gaz vecteur.

Les colonnes sont en acier inoxydable 18/8 de diamètre 6 x 8 spirales, et existent en deux longueurs 4,50 mètres et 2,25 m.

La température de l'étuve est lue sur un thermomètre à cadran circulaire gradué de 0 à 400 °C de 10 °C en 10 °C. La température ne peut être lue qu'à ± 2 °C.

b) - Les tensions sont enregistrées sur le potentiomètre enregistreur PHILIPS PR 2210 A/21. Nous choisissons sur cet appareil la gamme de mesure 0 - 5 mv et le point 0 est réglé sur 0 % de la valeur maximale de l'échelle.

c) - Nous nous sommes servi d'une microseringue HAMILTON type 701 NCH. C'est une seringue de 10 microlitres, à aiguille scellée. La longueur de l'aiguille est de 5 cm et sa capacité 1/ μ l.

3 - Principales difficultés à résoudre pour réaliser ce dosage.

Nous nous trouvons en face de quatre difficultés principales qui vont déterminer les conditions opératoires et la méthode de dosage.

a) - Un réglage peu précis de la température qui ne permet pas de reproduire des conditions identiques.

b) - La présence de l'eau qui donne un pic avec forte traînée. Mais la quantité maxima d'eau obtenue dans la réaction reste faible. Calculée d'après la réaction d'acétalisation, cette quantité est de 4,3 % en poids.

c) - Une grande différence de point d'ébullition entre les divers constituants du mélange.

La chambre d'injection doit donc être très chaude pour vaporiser l'acétal instantanément. Nous avons observé que suivant la volatilité du mélange, tout ou partie de ce que contient l'aiguille (1/ μ l) est vaporisé. La quantité injectée doit rester faible, de façon à avoir le moins d'eau possible. Au dessus de 3 μ l nous avons observé une séparation incomplète de l'eau et de l'aldéhyde. L'erreur sur la quantité injectée est donc grande. Ce phénomène a été signalé par d'autres chercheurs (25) (26) qui ont tenté de l'éliminer expérimentalement :

- en évaluant la quantité restant dans l'aiguille.

- en laissant l'aiguille longtemps dans la chambre d'injection.

Nous avons aussi expérimenté de tels moyens, mais sans obtenir de résultats satisfaisants. Nous avons préféré employer une correction mathématique, que nous exposons dans la suite.

d) - L'instabilité de l'acétal sous certaines conditions.

Nous avons en effet observé une décomposition de l'acétal. Cette décomposition avait déjà été signalée (27) et attribuée au polyéthylène glycol imprégnant le support.

Pour notre part, le responsable de la décomposition semble être plutôt le support. En effet sur Sill - O - Cell ou chromosorb W, imprégné à 15 % de polyéthylène 1500, nous n'observons aucune décomposition, alors que sur le chromosorb P imprégné soit de P.E.G. 1500, soit de $\beta\beta$ -oxydipropionitrile, l'acétal est complètement détruit.

4 - Choix des conditions opératoires.

a) - Support. Nous avons essayé trois supports :

- Sill - O - Cell C 22 pour chromatographie en brique que nous avons broyée, tamisée. Nous employons la fraction 25 - 26 AFNOR, ce qui correspond à une ouverture de maille de tamis de 0,25 - 0,315 mm. Nous lavons à l'eau distillée jusqu'à élimination des fines. Nous séchons à l'étuve à 120°C pendant trois jours. Ce support présente l'inconvénient de nécessiter une préparation longue et fastidieuse, et une élimination médiocre de la traînée du pic de l'eau.

- Chromosorb P de Johns MANVILLE, lavé aux acides, calibré entre les modules AFNOR 25-29, employé tel quel. Nous avons dû l'abandonner à cause de son action sur l'acétal.

- Chromosorb W de Johns MANVILLE (Celite 545) calibré entre les modules AFNOR 25-26.

Nous avons retenu ce dernier pour les bons résultats obtenus dans l'élimination de la traînée de l'eau et pour sa facilité d'emploi.

b)- Phase stationnaire. Nature :

- Le Polyéthylène-glycol 1500 est recommandé pour l'analyse de l'eau et nous a donné satisfaction. Taux d'imprégnation utilisé 20 % en poids.

- Le β -oxydinopionitrile donne de moins bons résultats. Taux d'imprégnation utilisé 15 % en poids.

Méthode d'imprégnation du support.

La phase choisie est dissoute dans un excès de chloroforme soigneusement distillé (Eb. 61°C). On ajoute la brique. Et le chloroforme est alors évaporé dans un évaporateur rotatif sous vide. On laisse, après évaporation, sous vide quelques heures. On sèche à l'étude à 85°C une nuit.

Remplissage de la colonne.

Une des extrémités de la colonne est fermée par un tampon de laine de verre et reliée à une trompe à vide. On introduit la phase stationnaire par l'autre extrémité, en prenant soin de faire vibrer la colonne pendant tout le temps du remplissage de façon à avoir un tassement le plus homogène possible. Il faut introduire un volume de phase stationnaire correspondant au volume intérieur de la colonne, soit, pour une colonne de 4,50 mètres de long et de diamètre intérieur

$$\Phi = 6 \text{ mm, } 128 \text{ ml.}$$

Une fois remplie, la colonne est preconditionnée pendant au moins 24 heures.

c) - Température, débit, quantité injectée ...

Après plusieurs essais, nous avons adopté, comme conditions opératoires:

- Colonne. chromosorb W imprégné à 20 % de PEG 1500; longueur 4,50 m. ; $\Phi = 6/8$.

- Gaz vecteur . Hydrogène

Débit 100 ml/min.

Pression à l'entrée = P_E = 1,470 kg/Cm²

Pression à la sortie = P_S = 1 atmosphère

Température du four 100 °C

Tension d'alimentation de la cellule 9,2 volts

Chauffage de la chambre d'injection, graduation du potentiomètre 90

Quantité injectée 3 μ l

Vitesse de déroulement du papier 40 x 7,5 mm/h, soit 5mm/minute.

d) - Résultats qualitatifs.

Nous obtenons un chromatogramme ayant l'allure représentée dans la figure ci-dessous.

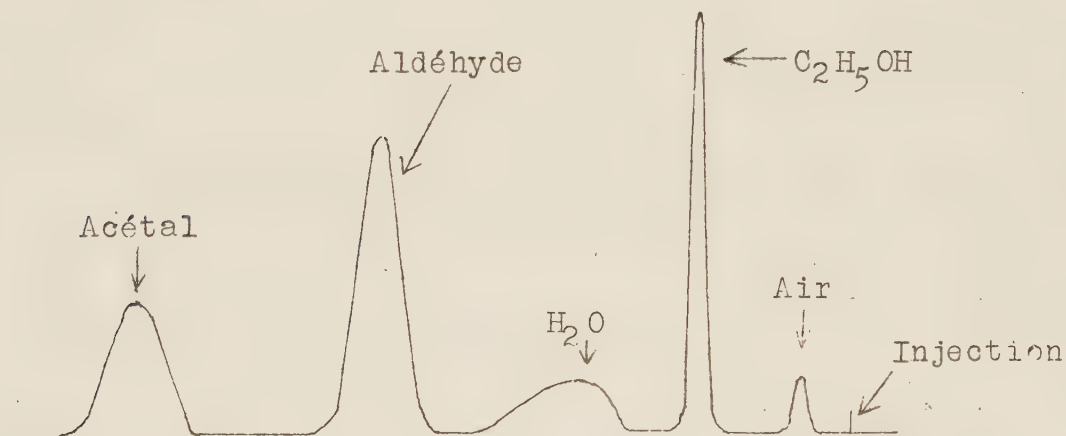


Fig. 9

Les grandeurs de rétention par rapport au pic de l'air sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Corps	d'_R mm	$t'_R = \frac{d'_R}{U}$ minutes	V_N cm ³
Alcool	23	4,6	467,8
Eau	~60	12	1220,4
Aldéhyde	108	21,6	2196,7
Acétal	226	45,2	4596,8

B - METHODE DE DOSAGE -

Des considérations théoriques exposées dans la première partie nous voyons que nous devons employer:

1 - La mesure des surfaces. Celle-ci peut se faire de diverses façons:

- Le produit de la hauteur par la largeur à mi-hauteur: inemployable à cause du pic non symétrique de l'eau.

- Découper et peser le pic. Cette méthode présente le désavantage de détruire le chromatogramme. Nous avons essayé de reproduire le diagramme sur un autre papier. Mais nous avons obtenu de grosses erreurs par cette méthode: décalque, découpage, pesée.

- Compter le nombre de carreaux d'un papier millimétré: inemployable directement car le papier PHILIPS n'est pas millimétré. On retombe alors dans l'erreur due au décalage.

- Planimétriser la surface. C'est la solution que nous avons employée. Nous avons utilisé le planimètre AMSLER

avec une longueur de bras traceur de 7,815 cm. D'autres mesures ont été faites avec un planimètre ELPHOR. Elles sont indiquées dans les tableaux de résultats par une croix.

2 - Détermination des coefficients de proportionnalité relatifs.

a) - Principe - Méthode.

Des considérations théoriques exposées dans la première partie, nous voyons que la réponse d'une cellule de conductibilité thermique, mesurée par la surface d'un pic sur le chromatogramme, est donnée par :

$$S_1 = C_W \cdot \sqrt{\lambda} \cdot F_1 \cdot x_1$$

λ = conductibilité thermique du gaz vecteur. Toutes les conditions opératoires étant identiques, on a de même pour un corps 2 :

$$S_2 = C_W \cdot \sqrt{\lambda} \cdot F_2 \cdot x_2$$

d'où

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{F_1}{F_2} \cdot \frac{x_1}{x_2} \quad \underline{1}$$

et

$$\boxed{\frac{F_1}{F_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{x_2}{x_1}} \quad \underline{2}$$

quand les concentrations sont exprimées en poids % = P, nous avons le facteur de correction en poids.

$$\boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{P_2}{P_1}} \quad \underline{3}$$

Si elles sont exprimées en moles % = N, nous avons le facteur de correction en moles:

$$\boxed{\frac{y_1}{y_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{N_2}{N_1}} \quad \underline{4}$$

Ces deux facteurs sont liés entre eux par la relation:

$$\boxed{\frac{y_1}{y_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{M_1}{M_2}}$$

M_1 et M_2 étant les poids moléculaires des substances 1 et 2 respectivement.

En effet dans un poids P_1 de substance il y a un nombre de moles $Q_1 = \frac{P_1}{M_1}$ de même $Q_2 = \frac{P_2}{M_2}$.

d'où en %

$$N_1 = \frac{100 Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad \text{et} \quad N_2 = \frac{100 Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

et

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{P_1}{M_1} \cdot \frac{M_2}{P_2}$$

d'où

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{M_1}{M_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{M_1}{M_2}$$

En partant de mélanges binaires de concentration x_1 et x_2 connues et en mesurant les surfaces correspondantes S_1 et S_2 , on peut déterminer ces facteurs relatifs.

^ Nous avons toutefois évité les mélanges dans lesquels se trouveraient :

- soit l'aldéhyde et l'eau, ou l'acétal et l'eau étant donnée l'insolubilité réciproque de ces produits.

- soit l'aldéhyde et l'alcool, car il se formerait un hémiacétal, qui bien qu'instable à haute température, risquerait de ne pas se décomposer totalement dans la chambre d'injection.

Nous opérons en pesant des quantités exactes de produits, le poids total du mélange étant de 8 à 10 grammes, de façon à limiter le plus possible les erreurs dues à la pesée. Ces mélanges sont conservés dans des flacons bouchés émeri.

Nous avons ainsi préparé des mélanges à différentes concentrations de :

Aldéhyde - Acétal que nous appelons A - A

Alcool - Acétal que nous appelons A - Al

Alcool - Eau que nous appelons A - E

Chaque mélange est chromatographié deux à trois fois. Chaque pic est planimétré une dizaine de fois.

b) - Résultats.

Les résultats du dépouillement des chromatogrammes sont réunis dans les tableaux I, II et III (voir pages suivantes).

Nous déterminons ainsi $\frac{k_1}{k_2}$, $\frac{k_2}{k_3}$, $\frac{k_3}{k_4}$ et $\frac{y_1}{y_2}$, $\frac{y_2}{y_3}$ et $\frac{y_3}{y_4}$

en prenant comme valeurs pour ces facteurs celles obtenues en faisant la moyenne des mesures relatives à un même facteur.

Connaissant ces trois facteurs nous obtenons facilement tous les autres. Par exemple :

$$\frac{k_2}{k_4} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_3}{k_4}$$

Mélange	Nature du corps	Réf.	% Pds $\underline{P}$	% mole $\underline{Q}$	$\frac{P_2}{P_1}$	$\frac{Q_2}{Q_1}$	Réf.	Surface Mesurée $\underline{S}$	% expéri- mental $\underline{N}$	K_1 $\frac{1}{K_2}$	$\frac{Y_1}{Y_2}$
A A 1	Aldéhyde.	1	48,24	60,58.	1,072	3,6399	1	126	43,3	0,818	0,488
	Acétal.	2	51,76	39,41			2	165	56,7		
		1					1	151	44	0,842	0,502
		2					2	192	56		
A A 2		1			0,4033	0,2445	1	x 2,115	44,3	0,852	0,508
		2					2	x 2,657	55,7		
	Aldéhyde	1	71,25	80,34			1	x 4,39	67,4	0,833	0,505
	Acétal	2	28,74	19,65			2	x 2,96	32,6		
AA 3		1			2,736	1,659	1	252	67,2	0,828	0,505
		2					2	113	32,7		
	Aldéhyde	1	26,76	37,60			1	x 1,05	22,34	0,786	0,476
	Acétal	2	73,23	62,39			2	x 3,65	77,65		
		1					1	x 1,018	22,01	0,776	0,471
		2					2	x 3,606	77,94		

T A B L E A U - I

$$K_1 \frac{1}{K_2} = 0,823$$

$$\frac{Y_1}{Y_2} = 0,493$$

Mélange	Nature du corps	Réf.	% Pds $\frac{P}{P}$	% Mole $\frac{Q}{Q}$	$\frac{P_3}{P_2}$	$\frac{Q_3}{Q_2}$	Surface mesurée $\frac{S}{S}$	% Expérimental $\frac{N}{N}$	$\frac{K_2}{K_3}$	$\frac{Y_2}{Y_3}$	Réf.
A AL 1	Acétal	2	50,21	19,5	0,992	4,128	224	36,5	0,569	2,369	2
	Alcool	3	49,78	80,5			390	63,5			3
A AL 2	Acétal	2	74,65	41,88	0,339	1,387	199	37,4	0,594	2,471	2
	Alcool	3	25,34	58,12			333	62,5			3
A AL 3	Acétal	2	30,51	9,85	2,28	9,151	126	19,5	0,552	2,114	2
	Alcool	3	69,48	90,14			520	80,5			3
							129	19,8	0,563	2,260	2
							521	80,1			3

T A B L E A U - II

$$\frac{K_2}{K_3} = 0,573 \quad \frac{Y_2}{Y_3} = 2,344$$

Objet	Nature du corps	Réf.	% Pds $\frac{P}{P}$	% Mole $\frac{Q}{Q}$	$\frac{P_4}{P_3}$	$\frac{Q_4}{Q_3}$	Réf.	Surface mesurée S	% expé- mental N	$\frac{K_3}{K_4}$	$\frac{Y_3}{Y_4}$
AE 1	Alcool	3	90	77,85	0,111	0,284	3	725	87,2	0,756	1,934
	Eau	4	10	22,15			4	106,7	12,8		
AE 2	Alcool	3	84,8	68,6	0,1792	0,456	3	747,7	89,5	0,947	2,420
	Eau	4	15,2	31,4			4	87,5	10,5		
AE 3	Alcool	3	66	43,2	0,5151	1,316	3	634	84	0,941	2,397
	Eau	4	33	56,8			4	121	16		
							3	675,8	86	1,100	2,805
							4	114,0	14,4		
							3	696,9	85	1,015	2,587
							4	125	15		
							3	575	67,3	1,060	2,708
							4	280	32,7		
							3	548	67,4	1,065	2,720
							4	265	32,6		

TABLEAU - III

$$\frac{K_3}{K_4} = 0,983 \quad \frac{Y_3}{Y_4} = 2,510$$

Valeurs des facteurs quand les pourcentages sont exprimés en poids.

TABLEAU IV

Aldéhyde Autres produits	$\frac{k_1}{k_2} = 0,823$	$\frac{k_1}{k_3} = 0,471$	$\frac{k_1}{k_4} = 0,463$
Acétal Autres produits	$\frac{k_2}{k_1} = 1,215$	$\frac{k_2}{k_3} = 0,573$	$\frac{k_2}{k_4} = 0,563$
Alcool Autres produits	$\frac{k_3}{k_1} = 2,123$	$\frac{k_3}{k_2} = 1,745$	$\frac{k_3}{k_4} = 0,983$
Eau Autres produits	$\frac{k_4}{k_1} = 2,159$	$\frac{k_4}{k_2} = 1,776$	$\frac{k_4}{k_3} = 1,017$

Valeurs des facteurs quand les pourcentages sont en moles.

Aldéhyde Autres produits	$\frac{y_1}{y_2} = 0,493$	$\frac{y_1}{y_3} = 1,155$	$\frac{y_1}{y_4} = 2,900$
Acétal Autres produits	$\frac{y_2}{y_1} = 2,028$	$\frac{y_2}{y_3} = 2,344$	$\frac{y_2}{y_4} = 5,883$
Alcool Autres produits	$\frac{y_3}{y_1} = 0,866$	$\frac{y_3}{y_2} = 0,4266$	$\frac{y_3}{y_4} = 2,510$
Eau Autres produits	$\frac{y_4}{y_1} = 0,345$	$\frac{y_4}{y_2} = 0,170$	$\frac{y_4}{y_3} = 0,398$

TABLEAU V

Si nous posons $y_4 = 1$ nous obtenons des facteurs croissants dans l'ordre :

eau < alcool < aldéhyde < acétal

c'est-à-dire dans l'ordre des poids moléculaires. Ce qui est bien conforme à la théorie.

3 - Vérification de la linéarité de la réponse.

a) - Méthode de la normalisation interne.

Nous affectons chaque surface du coefficient de proportionnalité relatif, défini ci-dessus, en prenant un des coefficients, k_1 par exemple, égal à 1, arbitrairement. Nous obtenons les surfaces corrigées :

$$S'_1 = S_1$$

$$S'_2 = S_2 \frac{k_1}{k_2}$$

$$S'_3 = S_3 \frac{k_1}{k_3}$$

qui permettent de déterminer quelle est la surface correspondant à une concentration donnée indépendamment de la nature du corps. Ensuite le pourcentage d'un corps, 1 par exemple, sera donné par :

$$\% 1 = \frac{100 S'_1}{\sum S'}$$

de même pour les autres corps.

Cette méthode ne s'applique qu'à condition d'avoir mesuré la surface de tous les pics, ce qui implique que l'on ait "sorti" tous les constituants du mélange à analyser.

Si toutes les conditions opératoires restent toujours identiques et si nous injectons toujours le même poids ou le même nombre de moles de substance, la somme des surfaces corrigées pour chaque mélange, devrait être identique, puisqu'elle représente 100 %.

En fait nous injectons toujours le même volume. Les densités étant voisines, on peut assimiler les volumes et les poids en faisant une erreur de l'ordre de grandeur de l'erreur de me-

sure. Mais le nombre total de moles injectées est très différent suivant les mélanges.

Plutôt que de calculer dans chaque cas le nombre de moles effectivement injecté, nous préférons employer une correction mathématique, qui nous permet de tenir compte en même temps du manque de stabilité des conditions opératoires.

On se ramène à une valeur commune des sommes des surfaces, valeur prise arbitrairement, qui donne la surface correspondant au corps 1 pur. Chaque surface sera alors multipliée par le rapport :

$$\frac{\text{Surface totale étalon}}{\text{surface totale expérimentale}} = \frac{S_E}{S_X}$$

Une surface mesurée S_1 donnera donc une surface corrigée A_1 qui sera reliée à S_1 par :

$$A_1 = S_1 \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{S_E}{S_X}$$

ou

$$A'_1 = S_1 \cdot \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{S'_E}{S_X}$$

b) - Courbe des pourcentages en poids en fonction de la surface.

Le corps de référence choisi est l'aldéhyde. Les surfaces données par les pics de l'acétal, l'alcool et l'eau, seront multipliées respectivement par les facteurs :

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,823 \quad \frac{k_1}{k_3} = 0,471 \quad \frac{k_1}{k_4} = 0,464$$

Nous prenons comme valeur de la surface étalon

$$S_E = 360$$

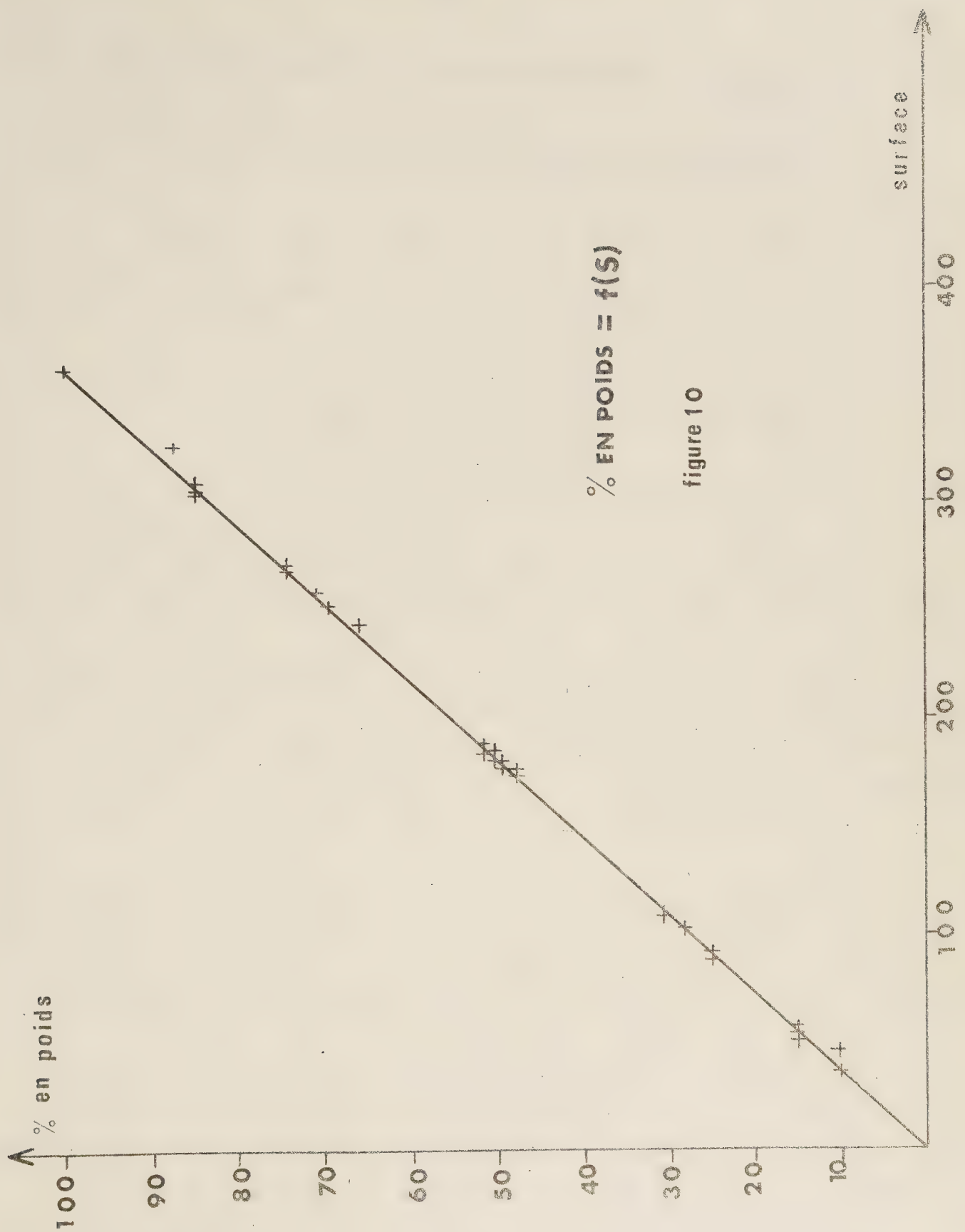
obtenue en faisant la moyenne des surfaces totales expérimentales. Nous obtenons les valeurs suivantes :

TABIEAU VI

σ		10	15,2	25,3	28,7	30,5	48,2	49,8	50,2
Surface corrigée Δ		45,3 36,8	56,5 51,0 53,6	90,9 89,5	102,9	106,8	173,2 175,9	179,5 176,1	180,2 183,8
Origine	Corps	Eau	Alcool	Alcool	Acétal	Acétal	Aldéhyde	Alcool	Acétal
	Mélange	AE1	AE 2	AA1 2	AA 2	AA1 3	AA 1	AA1 1	AA1 1

$\%$		51,7	66	69,5	71,2	74,6	84,8	90	100
Surface corrigée Δ		186,7 184	244,0 244	252,3	256,8	269,2 270,7	303,4 309 306,2	314,7 322,8	360
Origine	Corps	Acétal	Alcool	Alcool	Aldéhyde	Acétal	Alcool	Alcool	
	Mélange	AA 1	AE 3	AA13	AA 2	AA1 2	AE 2	AE 1	

La courbe $\Delta = f (\% \text{ poids})$ est une droite passant par l'origine comme le montre la figure 10.



C) - Courbe de pourcentages exprimés en moles en fonction de la surface.

Comme ci-dessus le corps de référence est l'aldéhyde mais on multipliera les surfaces des pics de l'acétal, de l'alcool et de l'eau respectivement par :

$$\frac{y_1}{y_2} = 0,493 \quad \frac{y_1}{y_3} = 1,155 \quad \frac{y_1}{y_4} = 2,900$$

La surface totale étalon représentative de 100 % est prise arbitrairement égale à :

$$S'_E = 1000$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

TABIEAU VII

%		9,85	19,5	19,65	22,14	31,35	39,41	41,88	43,16
Surface corrigée A'		93,6	196,8 203,1	193,5	269,8 227,1	323,9 297,5 310,3	392,1	419,7 424,9	449,6 451,2
Origine	Corps	Acétal	Acétal	Acétal	Eau	Eau	Acétal	Acétal	Alcool
	Mélange	AA13	AA11	AA 2	AA 1	AE 2	AA 1	AA1 2	AE 3

%		56,83	58,12	60,58	618,64	77,85	80,34	80,5	90,14	100
Surface corrigée A'		549,7 547,9	580,2 574,8	607,7	675,8 702,4 689,0	730,2 772,9	806,2	803,1 796,5	905,7	1000
Origine	Corps	Eau	Alcool	Aldéhyde	Alcool	Alcool	Aldéhyde	Alcool	Alcool	
	Mélange	AE 3	AA1 2	AA 1	AE 2	AE 1	AA 2	AA1 2	AA1 3	

La courbe A' = f (% moles) est aussi une droite passant par l'origine comme le montre la figure 11.

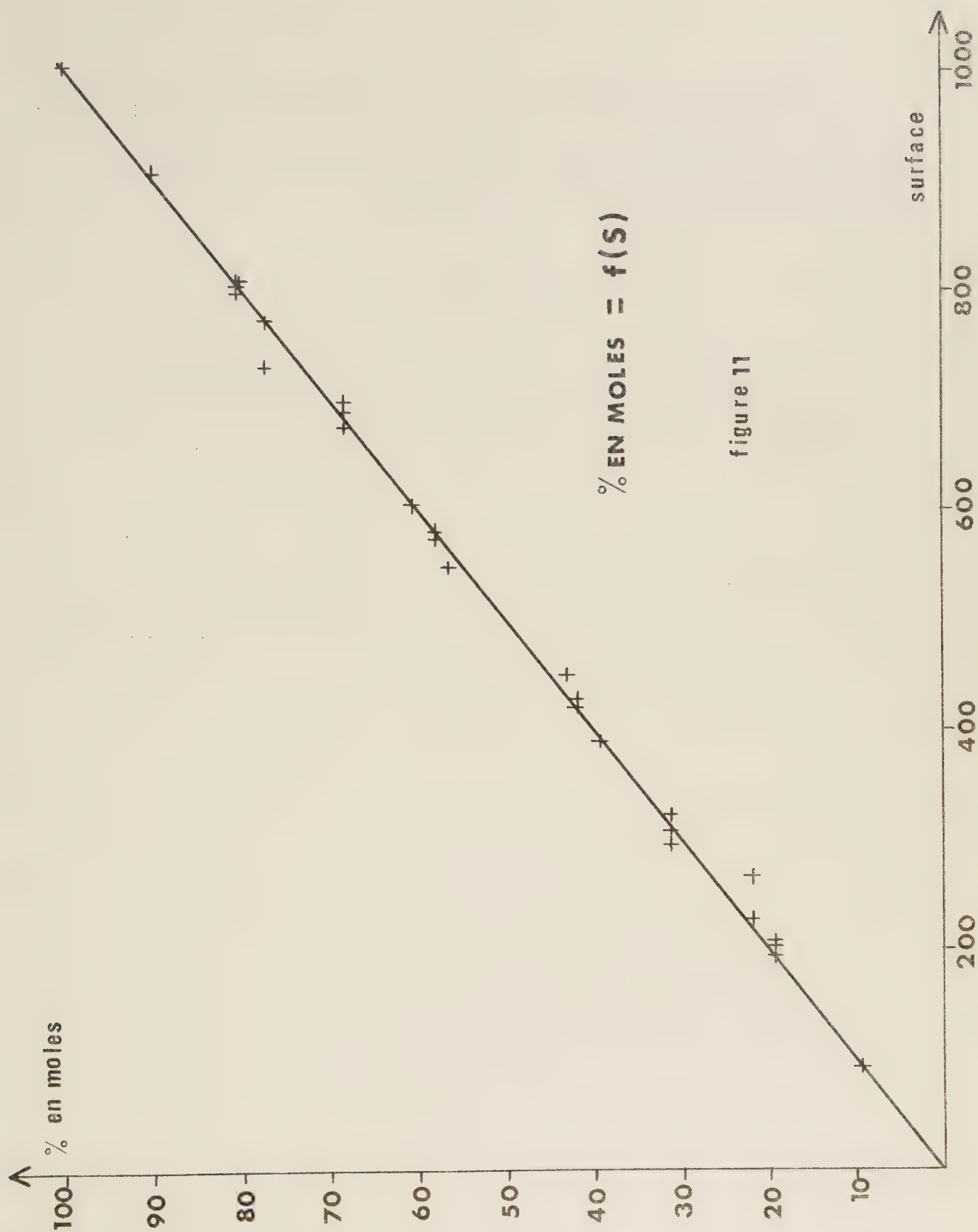


figure 11

d) Vérification sur un mélange ternaire eau-alcool-acétal.

Nous vérifions que nous retrouvons bien les pourcentages d'un mélange ternaire connu, soit en le calculant à partir des surfaces corrigées, soit en se reportant à la courbe. Les résultats sont réunis dans le tableau VIII.

TABIEAU VIII

Corps	‰ Théorique en poids	‰ Direct sans correction	‰ après correction	
			par le calcul	sur la courbe
Alcool	49	56,7	48,9	49
Eau	16,3	21,2	17,6	17,5
Acétal	34,6	22	33,3	33,5

C H A P I T R E I I

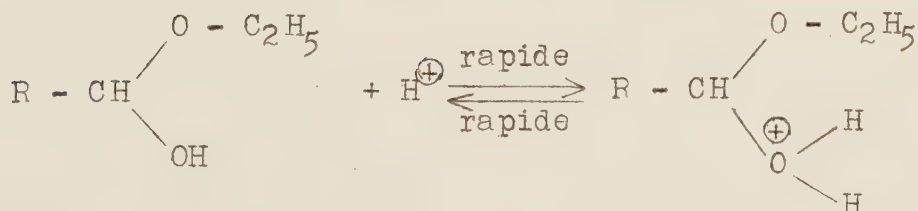
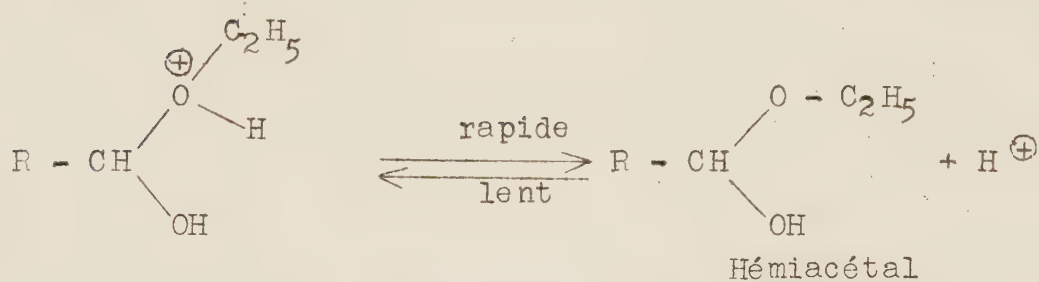
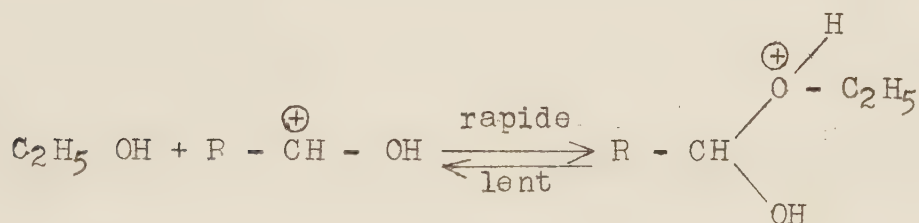
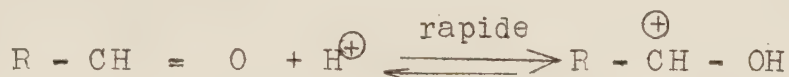
ETUDE DE LA REACTION D' ACETALISATION

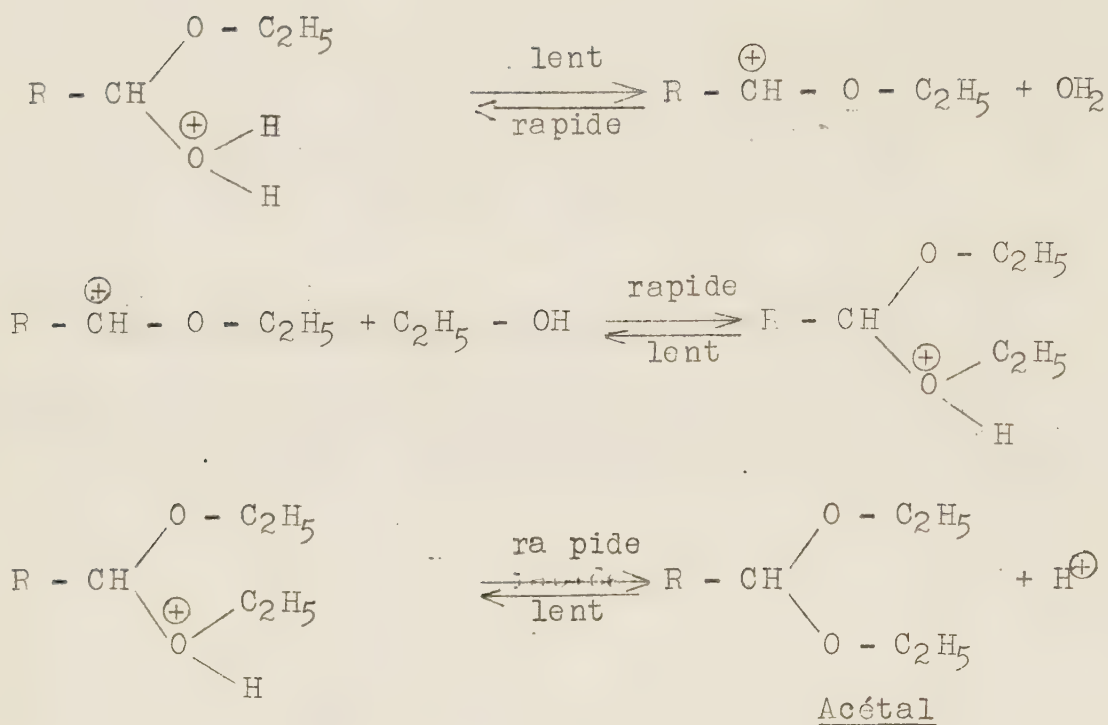
DE L' HEPTANAL

I - E T U D E T H E O R I Q U E

A - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA FORMATION D'ACÉTAL.

Sans catalyseur, les alcools réagissent avec les aldéhydes pour donner des alcoolates non isolables appelés hémiacétals. En présence de traces d'acide minéral la réaction se poursuit pour donner un acétal. On a la suite d'équilibres:





L'existence de l'hémiacétal a été mise en évidence et sa vitesse de formation mesurée par l'étude de différents phénomènes :

- dégagement de chaleur (28) (29) (30)
- variations des propriétés physiques :
 - indice (29) (31) (32) (33)
 - densité (29) (30) (32) (33)
 - viscosité (33)
- étude cryoscopique (34)
- spectrographie U.V. (35) (36) (37)

La réaction est réversible du premier ordre dans les deux sens, plus complète avec les alcools primaires et les aldéhydes ayant un groupement $-\text{CH}_2$ en α du $-\text{CHO}$. Une élévation de température augmente la vitesse de réaction, mais diminue la quantité d'hémiacétal obtenue à l'équilibre. A 25°C , cette quantité est d'environ 50 %. Les hémiacétals redonnent l'aldéhyde et l'alcool par chauffage et se décomposent par distillation sous vide.

La vitesse de formation de l'acétal, par contre, n'a pas été étudiée. JUVET et JEN CHIU (38) ont étudié l'alcoolyse des acétals, catalysés par les acides et lui trouve une vitesse du 1^{er} ordre par rapport à l'acétal et indépendante de la concentration en alcool. Le mécanisme serait le même que celui proposé pour l'hydrolyse des acétals par INGOLD (39). Ces résultats ont été confirmés par l'étude de HSU PING CHEN (40) et ses collaborateurs, en 1963, sur la méthanolyse des acétals aliphatiques.

On peut catalyser la réaction d'acétalisation soit par des acides en solution, soit par des acides à l'état solide (41), comme l'acide p-toluène sulfonique insoluble dans le milieu de la réaction, soit par des sels à réaction plus ou moins acide NH_4Cl , Fe Cl_3 (42) ou même des sels neutres Ca Cl_2 (43), (44). On voit donc que cette réaction se fait très facilement; il est alors étonnant de constater que certains échangeurs de cations n'agissent que très imparfaitement comme catalyseurs, ou même pas du tout, alors que d'autres sont de très bons catalyseurs (45).

AUSTERWEILL et PALLAUD (46) étudièrent les facteurs dont dépend l'activité de ces échangeurs d'ions, dans la réaction d'acétalisation.

B - RESINES ECHANGEUSES D'IONS.

1 - Facteurs influençant l'activité d'une résine.

Les résines échangeuses d'ions ont été employées comme catalyseur de réaction chimique, en Allemagne dans la période de 1939-1945 (47). SUSSMANN (48) a affirmé que toute réaction catalysée par les acides l'est aussi par des échangeurs d'ions. AUSTERWEILL et PALLAUD (46) montrent que le rôle d'un échangeur d'ions comme catalyseur d'une réaction chimique dépend de plusieurs facteurs.

a) - de la force polaire de l'échangeur.

Elle se mesure par la capacité d'échange des ions Ca en équivalent gramme par kg ou litre ou en degré français. Connaissant la capacité par unité de poids, on peut mesurer la force active apparente en ions H^+ .

Les échangeurs à groupement -COOH comme les acides polyacryliques, le Zeocarb 226 ou les phénylpolyacryliques, polystyrolènes carbonylés, thermostables à 90°C ne sont pas assez forts pour catalyser la réaction d'acétalisation.

b) - de sa stabilité thermique.

Certaines résines perdent au chauffage le groupement fonctionnel actif CO ou CN, ce qui fait que si l'on mesure ensuite la force acide de cette résine on observe une forte diminution. Ces résines, à base de condensation arylsulfo-nique polymérisé comme l'Amberlit IR 100, l'Ionac 225, les Lewatit CNS ou CNO, le Wofatit KS, ne pourront pas servir de catalyseur deux fois (49).

c) - de l'embêchement stérique.

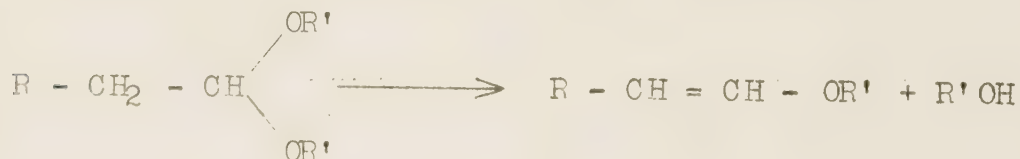
Quand les groupements polaires existent avant polymérisation, ils se trouvent, après la polymérisation, noyés dans la masse de la macromolécule et, en quelque sorte, isolés du milieu réactionnel, leur action sera nulle. C'est le cas de la résine Lewatit PN.

Il faut que les groupements polaires actifs, fortement acides, soient introduits après la polymérisation, comme par exemple dans l'Ionac 240 ou le Dowex 50.

2 - Réactions obtenues dans les essais d'acétalisation des aldéhydes par échangeur d'ions.

Pour les premiers membres de la série aliphatique on observe une réaction d'acétalisation normale. On peut opérer à température ambiante.

Pour les aldéhydes à condensation en carbone supérieure à 4, il faut opérer à plus haute température. Mais on observe alors un départ d'alcool suivant la réaction :



Cette réaction ne se produit pas avec l'heptanal (45) (46).

Il faut en outre craindre des réactions de condensation d'aldéhyde sur lui-même. Ces réactions ont été étudiées par DURR et MASTAGLI (50). Ils ont mis en évidence qu'un échangeur acide fort ne provoquait à froid pas de condensation de l'aldéhyde, mais à chaud donnait lieu à une réaction de crotonisation.

II - E T U D E E X P E R I M E N T A L E

A - MODE OPERATOIRE.

1 - Produits de départ de la réaction.

- alcool absolu
- heptanal fraîchement distillé

Ces produits sont traités de la même façon que lors de l'établissement des valeurs des facteurs correctifs.

2 - Catalyseur : Résine Amberlite IR 120.

C'est un échangeur cationique fortement acide, dont les groupements actifs sont des groupements $-SO_3H$. Elle se présente sous forme de billes de diamètre effectif 0,45 mm - 0,60 mm. La capacité d'échange de cette résine est de 1,9 meq/cm³ de résine humide. Nous l'avons vérifié expérimentalement - 1 gramme de résine humide occupe un volume de 1,25 ml et correspond à 2,41 meq.H⁺. Le taux d'humidité est de 44 à 48 %.

3 - Mélange.

Nous opérons sur un mélange aldéhyde-alcool ayant un volume d'environ 50 cm³. Nous mettons une quantité de résine correspondant à 1 % de H⁺, soit environ 3 grammes.

La résine et l'aldéhyde sont placés dans un flacon fermé par une capsule en caoutchouc. L'alcool est ajouté à travers cette capsule, à l'aide d'une seringue, de façon à éviter les pertes dues à la vaporisation provoquée par le dégagement de chaleur. Le mélange est assuré par un agitateur magnétique. L'ensemble est placé dans un bain-marie à 25°C.

4 - Dosage.

Nous prélevons à différents intervalles de temps 3 μ l de produit, avec la seringue micrométrique, à travers la capsule de caoutchouc. La quantité prélevée étant très faible vis-à-vis du volume global, nous pouvons considérer que nous ne provoquons pas de variation du mélange réactionnel.

Nous faisons les chromatogrammes des prélèvements dans les conditions définies dans le premier chapitre.

Nous planimétons les surfaces et appliquons les corrections définies plus haut, en employant les facteurs correctifs exprimés en poids. Soit :

$$S_{\text{corrigée}} = S_{\text{mesurée}} \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{S_E}{S_X}$$

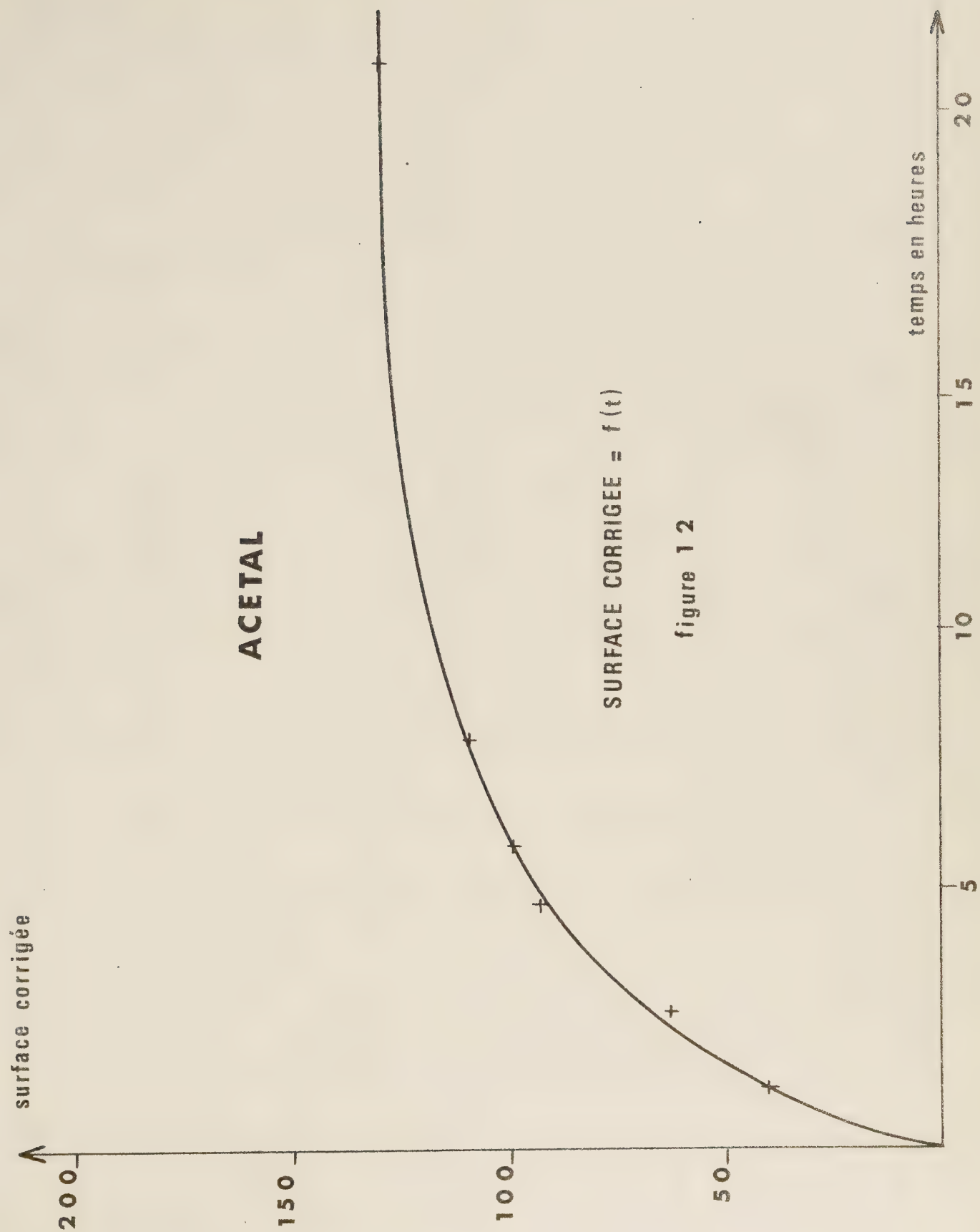
B - RESULTATS.

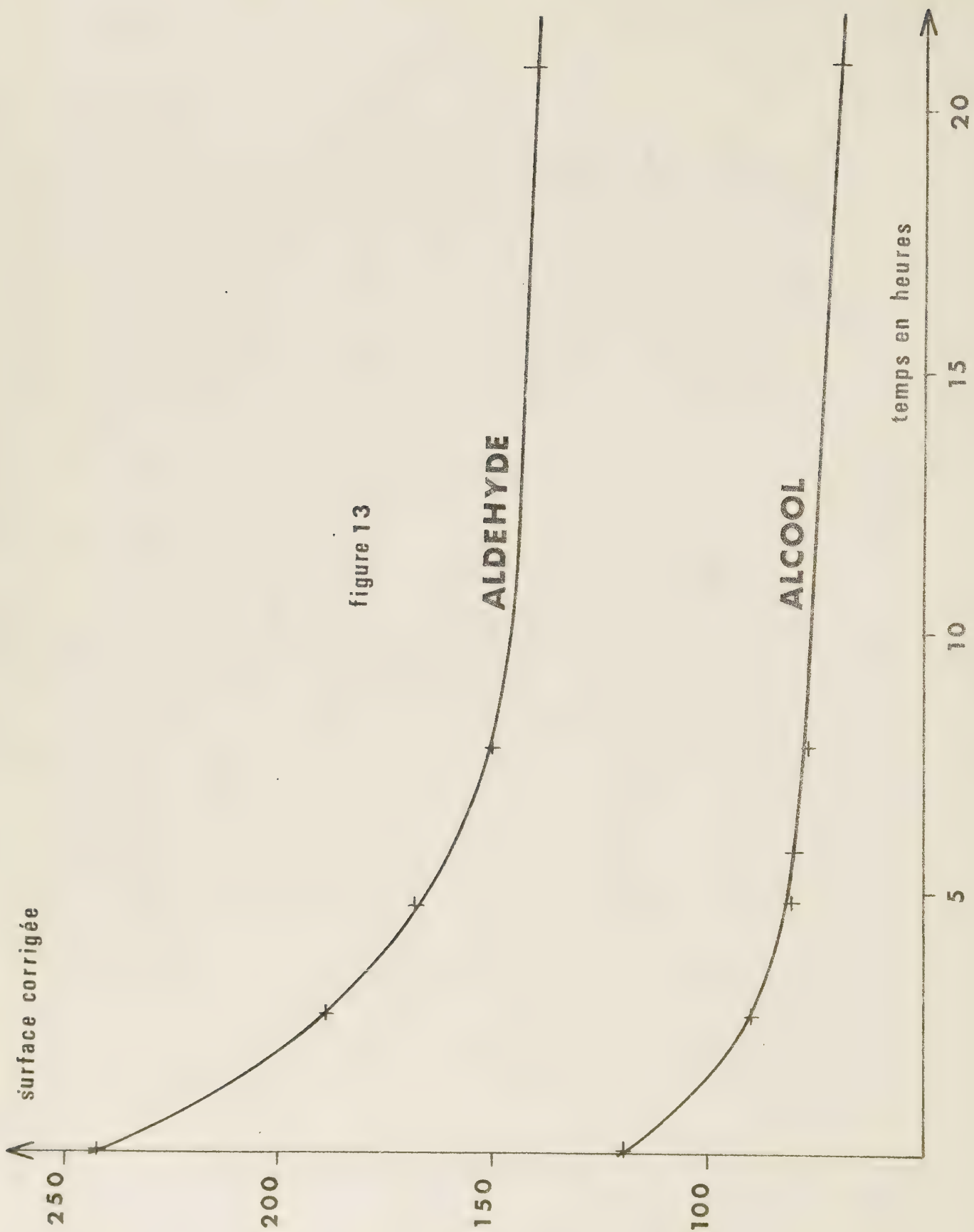
Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

TEMPS	SURFACES CORRIGÉES			
	Aldéhyde	Acétal	Alcool	Eau
5 minutes	241,8	Trace	119,1	Trace
1 h 20 mn	178	~ 40	dépasse	~ 13
2 h 40 mn	189,5	63,1	90,3	16,6
4 h 50 mn	167	93,3	80,9	18,6
5 h 50 mn	163,3	99,2	80,3	17,1
7 h 50 mn	149,7	111,1	78,5	20,7
27 h 35 mn	142	130,3	67,1	20,4
52 h 20 mn	141,5	130,7	68	20,4

Nous traçons les courbes $S_{\text{corrigée}} = f(t)$ pour l'aldéhyde, l'acétal et l'alcool.

(Fig. 12 et Fig. 13)





C - ETUDE DE LA REACTION.

1 - Bilan de la réaction.

a) - Valeurs à l'équilibre.

Nous réunissons dans le tableau ci-dessous les valeurs obtenues pour l'aldéhyde, l'alcool et l'acétal, en considérant une marge de 3 %.

Corps	% poids Début	% poids Fin	Poids ayant réagi	Nombre de moles ayant réagi = N	2 N
Alcool	34,02	16 18	18,02 16,02	0,391 0,348	
Aldéhyde	65,97	37 39	28,97 26,97	0,254 0,236	0,508 0,473
Acétal	0	35 37	35 37	0,185 0,196	0,372 0,393

L'excès d'eau observé provient sans doute de la résine, cette dernière ayant été broyée par le système d'agitation.

Le nombre de moles d'alcool consommé est bien le double de celui d'acétal formé, mais la consommation d'aldéhyde est nettement trop élevée.

Ceci suppose donc que l'aldéhyde donne lieu à une autre réaction qui se produirait simultanément à l'acétalisation. Notre méthode de dosage, puisqu'elle exige que tous les pics sortent sur le chromatogramme, n'est donc pas applicable en toute rigueur à cette analyse. Nous n'avons ici qu'une idée approximative des quantités obtenues à l'équilibre.

Nous avons alors cherché si cette réaction était instantanée.

b) - Valeurs après 2 h 40 mn de réaction.

Corps	α poids Début	% poids après 2 h 40 mn	Poids ayant réagi	Nombre de moles ayant réagi = N	2 N
Alcool	34,02	24,11 26,11	9,9 7,9	0,215 0,171	
Aldéhyde	64,97	51,69 53,69	14,28 12,28	0,125 0,107	0,250 0,215
Acétal	0	16,5 18,5	16,5 18,6	0,087 0,098	0,175 0,197

Nous voyons que la quantité d'aldéhyde employée dans la réaction secondaire est très faible. Ceci nous permet de déterminer l'ordre de la réaction avec les résultats que nous avons, mais non d'étudier d'une façon approfondie l'influence des différents facteurs (température, concentration) sur la vitesse de cette formation d'acétal. Pour réaliser une telle étude, il faudrait pouvoir, soit sortir sur le même chromatogramme le ou les produits de réaction, soit éliminer cette réaction secondaire.

2 - Détermination de l'ordre de la réaction.

Les études bibliographiques nous ayant montré que la formation d'hémiacétal aussi bien que son hydrolyse ou son alcoololyse est une réaction du premier ordre, nous avons pensé qu'il y avait de fortes chances qu'il en soit de même pour l'acétalisation.

Si la grandeur que l'on mesure varie linéairement avec la concentration, on peut écrire l'équation correspondant à une réaction du premier ordre sous la forme :

$$\log \frac{a}{a-x} = kt = \log \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}$$

λ_{∞} , λ_t , λ_0 = valeur de cette grandeur au temps infini, au temps t et au temps zéro respectivement.

Nous avons employé comme grandeur variant linéairement avec la concentration la surface corrigée et nous avons appliqué cette équation à l'acétal et à l'aldéhyde. Les résultats sont réunis dans les tableaux ci-dessous :

a) pour l'acétal

$$\lambda_{\infty} = S_e = \text{Surface à l'équilibre} = 131$$

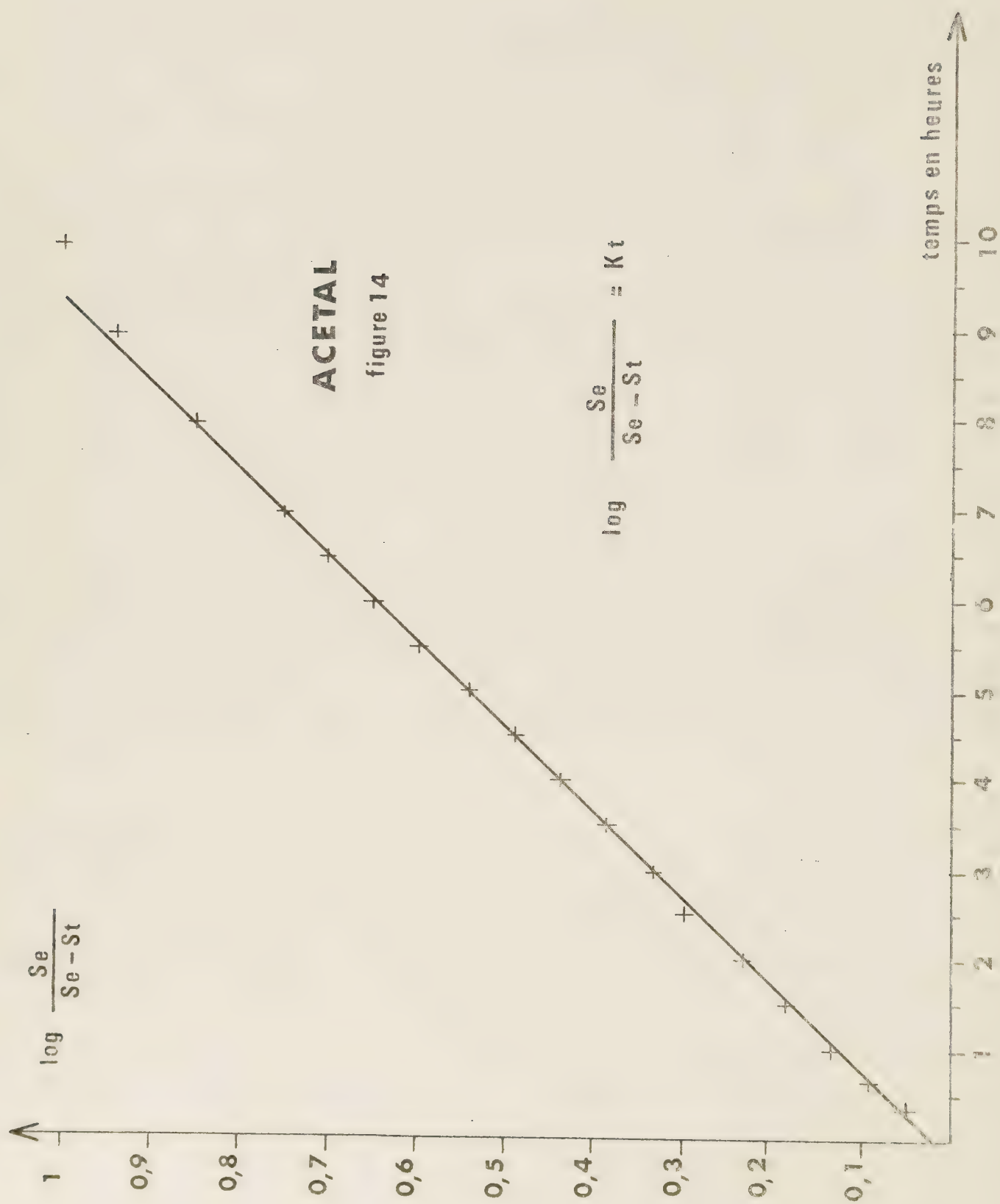
$$\lambda_0 = S_0 = \text{Surface à l'origine} = 0$$

t	20 mn	40 mn	60 mn	1h30mn	2 h	2h30mn	3 h	3h30mn	4 h
$\log \frac{S_e}{S_e - S_t}$	0,0488	0,0916	0,1303	0,1827	0,2307	0,2846	0,3318	0,3847	0,4360

t	4h30mn	5h	5h30mn	6 h	6h30mn	7 h	8 h	9 h	10h
$\log \frac{S_e}{S_e - S_t}$	0,4888	0,5432	0,5987	0,6474	0,7022	0,7555	0,8501	0,9411	1,0039

La courbe $\log \left(\frac{S_e}{S_e - S_t} \right) = f(t)$ est bien une droite dont la pente donne la valeur de k. (Fig. 14)

$$k = 0,417 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



b) Pour l'aldéhyde

$$\lambda_{\infty} = S_e = 141$$

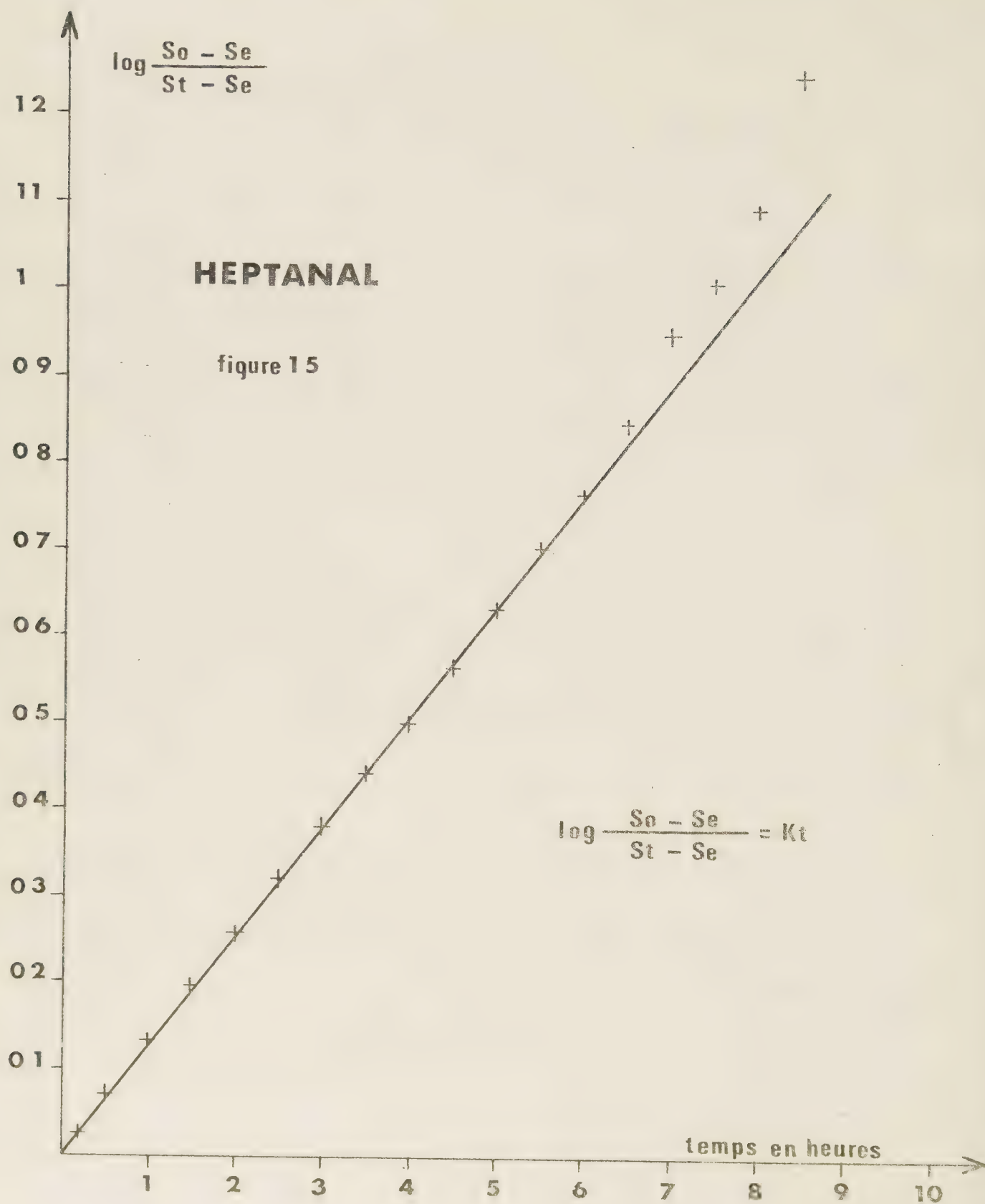
$$\lambda_0 = S_0 = 246$$

t	10 mn	30mn	60mn	1h30mn	2h	2h30mn	3 h	3h30mn	4 h
$\text{Log} \frac{S_0 - S_e}{S_t - S_0}$	0,0253	0,0715	0,1316	0,1981	0,2577	0,3178	0,3777	0,4414	0,5025

t	4h30mn	5h	5h30mn	6h	6h30mn	7 h	8 h	9 h	10 h
$\text{Log} \frac{S_0 - S_e}{S_t - S_0}$	0,5663	0,6319	0,6989	0,7659	0,8451	0,9243	1,0899	1,2430	1,4191

La courbe $\log \frac{S_0 - S_e}{S_t - S_0} = f(t)$ est une droite seulement au début de la réaction et la pente de cette partie donnerait pour k la valeur : (Fig. 15)

$$k = 0,483 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



La différence sur la valeur obtenue pour k en partant de l'aldéhyde ou de l'acétal s'explique par le fait que la méthode n'est pas totalement applicable.

La réaction semble bien être du premier ordre.

3 - Mise en évidence par chromatographie de l'existence d'une réaction secondaire.

a) - Apparition d'un pic supplémentaire sur le chromatogramme.

- avec les mêmes conditions opératoires, nous chromatographions le mélange réactionnel, avec une vitesse de déroulement de papier faible. Au bout de trois heures nous voyons sortir un pic parfaitement symétrique.

- en modifiant les conditions opératoires, c'est-à-dire en employant des conditions telles que ce produit soit détecté rapidement au détriment des plus légers. Les conditions sont les suivantes :

Colonne : longueur 2,25 m $\phi = 6/8$

Remplissage : chromosorb P imprégné à 15 % de polyéthylène-glycol 1500. Sécher à l'étuve à 85 °C une nuit.

Température de l'étuve 135 °C.

Débit 100 ml/min.

Le temps de rétention de ce produit est d'alors 44 minutes environ. Nous n'observons pas la sortie d'un autre produit, même après plusieurs heures.

b) - Attribution de ce pic à une réaction due uniquement à l'aldéhyde.

Tous les produits de départ de la réaction avaient été conservés dans des flacons bouchés émeri. Nous les chromatographions dans les conditions définies ci-dessus.

Nous retrouvons ce produit dans le flacon contenant l'aldéhyde seul.

Il ne se trouve pas quand on chromatographie de l'aldéhyde fraîchement distillé.

Nous nous proposons, dans le troisième chapitre de notre travail, d'étudier le comportement de l'heptanal en fonction du temps et de déterminer la nature de cette réaction secondaire.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE L ' ALDEHYDE

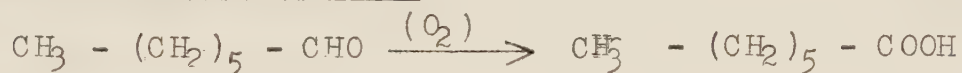
I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

Les aldéhydes peuvent subir plusieurs types de transformation.

1 - Oxydation.

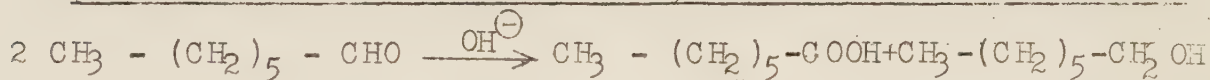
Les aldéhydes sont facilement oxydés en acides :

- avec l'oxygène de l'air



l'heptanal donnera l'acide heptanoïque.

- par une réaction de dismutation, la réaction de Cannizzaro

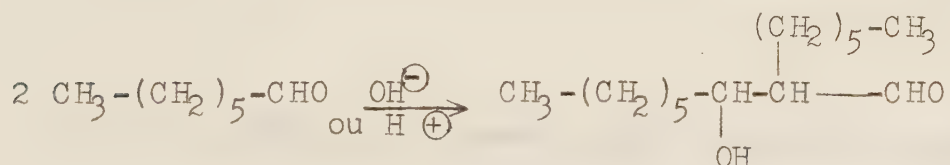


l'heptanal donnerait l'acide heptanoïque et l'alcool heptylique.

Cette réaction, qui se fait facilement avec les aldéhydes n'ayant pas d'hydrogène en α du $-\text{CHO}$, est pratiquement nulle dans le cas d'aldéhydes aliphatiques, surtout à température ambiante.

2 - Aldolisation.

Il peut y avoir condensation des aldéhydes sur eux-mêmes en présence de catalyseurs acides ou alcalins.



deux molécules d'heptanal donneront le 6-méthylal-tridécanol-7, vulgairement appelé cenanthaldol.

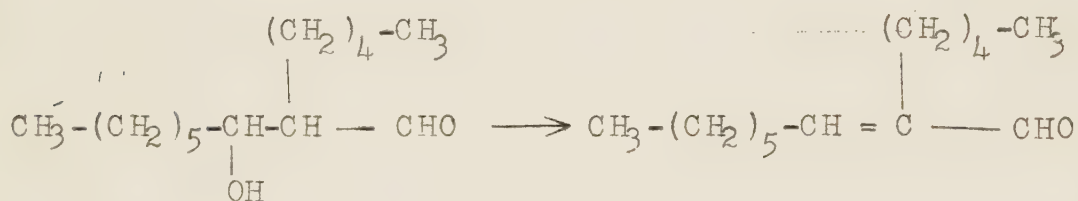
La réaction peut continuer et conduit à des polymères solides.

L'heptanal est un aldéhyde très facilement aldolisable (51).

Ces aldols sont des corps très instables qui peuvent soit subir la désaldolisation et redonner l'aldéhyde de départ, soit perdre une molécule d'eau, on a alors crotonisation (52) (53).

3 - Crotonisation.

En présence d'acide ou par chauffage, l'aldol se déshydrate.

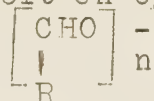


Deux molécules d'heptanal conduiront donc à l'œnanthylidène-œnanthol. La crotonisation peut se faire sur plusieurs molécules d'aldéhyde. Les polymères obtenus, du moins pour les premières valeurs de n, sont liquides.

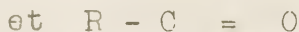
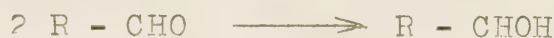
4 - Polymérisation.

Il peut y avoir une polymérisation type aldolique comme il a été vu plus haut.

L'aldéhyde peut subir une polymérisation par le groupe-carbonyl, soit en chaîne, soit en cycle et qui donne des polyoxyméthylènes, du type



La lumière et les radicaux peuvent provoquer une photopolymérisation :



Ces deux radicaux s'unissent pour donner une cétone-alcool qui se déshydrate en cétone α éthylénique



II - ETUDES EXPERIMENTALES.

Pour essayer d'élucider le mode de transformation de l'heptanal en fonction du temps, nous avons abordé le problème de deux façons différentes.

- Etudier les variations d'un échantillon donné d'aldéhyde fraîchement distillé, en suivant les modifications de ses propriétés.

- Distiller un aldéhyde transformé et essayer d'identifier les différentes fractions.

Dans les deux cas, nous avons employé différentes méthodes d'analyse physiques ou chimiques.

A - METHODES EMPLOYEES.

1 - Chromatographie en phase gazeuse.

Conditions opératoires

- Colonne longueur 2,25 m $\phi = 6/8$
- Remplissage Célite 545 lavée à l'eau, 0,250 - 0,200 μ , imprégnée à 15 % de polyéthylène - glycol.
- Température du four . 132 °C
- Débit 100 ml/min.
- Tension cellule 9,7 volts.

Dépouillement. Les pics étant symétriques, nous avons mesuré leur surface en faisant le produit de la hauteur par la largeur à mi-hauteur. Cette dernière étant mesurée avec une loupe micrométrique. Une mesure approximative de la teneur en aldéhyde est obtenue en attribuant à 1 % une surface correspondant à la 1/100^e partie de celle donnée par l'aldéhyde pur.

2 - Spectrographie IR.

Appareil PERKIN-ELMER 221.

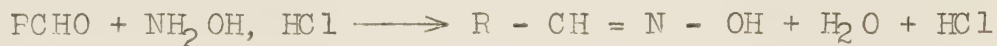
3 - Spectrographie F.M.N. : Varian A 60.

4 - Mesure de l'indice.

Emploi d'un réfractomètre d'ABBE thermostaté à 25°C.

5 - Dosage des fonctions aldéhyde et acide.

Nous avons employé une méthode potentiométrique. L'aldéhyde réagit sur le chlorhydrate d'hydroxylamine pour donner une oxime et libère l'acide chlorhydrique suivant la réaction :



La réaction se fait à froid: on laisse les réactifs en contact au minimum deux heures avec un grand excès de NH_2OH , HCl en solution alcoolique.

On dose potentiométriquement par la soude l'acide libéré. Si l'on veut voir le saut de pH il ne faut pas mettre de pyridine, contrairement aux dosages volumétriques. Le point d'inflexion a lieu à pH 3,6.

Si l'on continue l'addition de soude, on dose vers pH 9,6 tout l'acide chlorhydrique restant. On obtient une

courbe ayant l'allure suivante :

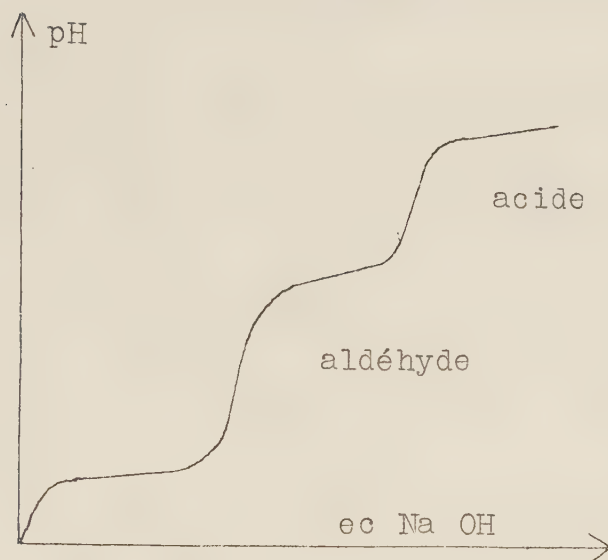


Fig.16

Le point de virage des acides organiques, comme l'acide heptanoïque, se produit aussi à pH 9,6. Siggia (54) affirme que la présence d'acide organique comme impureté dans l'aldéhyde fausse le dosage.

- Nous n'avons rien observé de tel, en étudiant des mélanges synthétiques à concentration connue en aldéhyde et en acide. Au contraire il nous semble possible d'avoir une bonne approximation de la teneur en acide dans ce même dosage: le point de virage de HCl lié à NH_2OH et celui de l'acide heptanoïque étant les mêmes, il suffit d'employer une solution titrée d' NH_2OH , HCl. L'excès de soude employé pour doser l'acide total correspond à l'acide organique.

Toutefois ce dosage se faisant en milieu alcoolique, il se produit à la longue une estérification de l'acide, catalysée par l'HCl libéré dans la formation d'oxime. En opérant à chaud cette estérification est totale, à froid elle n'est appréciable qu'après trois heures de réaction.

Les dosages d'acide ont été faits aussi par volumétrie en suivant le virage à la phénolphthaléine.

6 - Réactions colorées et dérivés cristallisés selon les méthodes habituelles.

7 - Synthèse des produits possibles de transformation et essais d'identification avec les corps inconnus.

- Acide heptanoïque $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$

Synthèse. Nous l'avons synthétisé en oxydant l'heptanal par le permanganate en présence d'acide sulfurique.



- Dans un bécher de 2 litres muni d'un agitateur magnétique et refroidi dans un bain de glace on verse 800 ml d'eau et 55 ml d' H_2SO_4 concentré. Une fois la température descendue à $5^\circ C$, on ajoute 100 g. d'heptanal et 99 g. de $KMnO_4$ par petites portions, de façon à maintenir la température entre 8 et $15^\circ C$.

- L'addition de permanganate terminée on décolore au bisulfite. On sépare la couche organique, lave à l'eau et distille sous vide 52 g d'acide.

Pendement 45 %

Eb = $114^\circ C/13$ mm

$n_{25^\circ C}$ = 1,422

Dosage d'acide = 98 %

Nous avons enregistré le spectre infrarouge et les données chromatographiques de cet acide.

Oenanthyliidène-oenanthol.

Nous l'avons synthétisé par condensation de l'heptanal sur lui-même suivant la méthode de MASTAGLI et DURR (50), le catalyseur étant l'Amberlite IR 120, résine fortement acide.

- Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un thermomètre, d'un séparateur de DEAN et STARK et d'un réfrigérant, on place 100 g d'heptanal et 10 g de résine. On chauffe au bain de sable pendant deux heures, de façon à maintenir le reflux, la température ne devant pas dépasser $160^\circ C$.

- La quantité d'eau éliminée est de 12 ml, (quantité théorique 9 ml). L'excès provient de la résine.

- On distille sous vide et recueille 16 g d'une fraction passant entre $146-148^\circ C/15$ mm.

Pendement 18 %.

2-4 Dinitrophénylhydrazone (rouge) PF $132,5 - 133^\circ C$.

On trace :

Le spectre I.R. dans CCl_4 qui diffère de celui de l'heptanal par :

- les pics à $2815, 2710 \text{ cm}^{-1}$ qui sont beaucoup plus faibles,

- le pic dû au groupement $\text{C} = \text{O}$ qui se trouve déplacé à 1690 cm^{-1} (au lieu de 1727 cm^{-1})

- l'apparition du pic dû à la double liaison conjuguée à 1638 cm^{-1} .

Le chromatogramme: le pic sort en même temps que celui de l'acide heptanoïque.

Oenanthaldol.

Tous les essais de synthèse ont été négatifs.

B - VARIATION DES PROPRIETES DE L'ALDEHYDE EN FONCTION DU TEMPS DANS DES CONDITIONS DIVERSES DE STOCKAGE.

Nous étudions l'influence de la lumière et de l'oxygène sur le comportement d'un aldéhyde fraîchement distillé - (Eb $46-48^\circ\text{C}/15 \text{ mm}$).

La pureté de cet aldéhyde a été vérifiée par les méthodes ci-dessous :

Chromatographie en phase gazeuse: trace d'impuretés, sortant avant l'aldéhyde.

Spectre I.R. pics caractéristiques 2717 cm^{-1}
 2817 cm^{-1}
 1727 cm^{-1}

$n_{25^\circ\text{C}} = 1,4118$

Dosage d'aldéhyde 98 %

Dosage d'acide 0,2 %.

2-4 dinitrophénylhydrazone PF 108°C jaune.

1 - Influence de l'oxygène.

a) - absence totale d'oxygène. L'aldéhyde pur est placé dans un ballon à trois tubulures, maintenu dans un bain-marie à 25°C.

- On établit un barbotage d'azote soigneusement séché sur piège à CaCl_2 . Une seringue s'adaptant sur le troisième rodage du ballon permet de faire des prélèvements sans introduction d'air.

- Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps et étudiés par les méthodes ci-dessus. On ne remarque aucune variation des propriétés même après quinze jours.

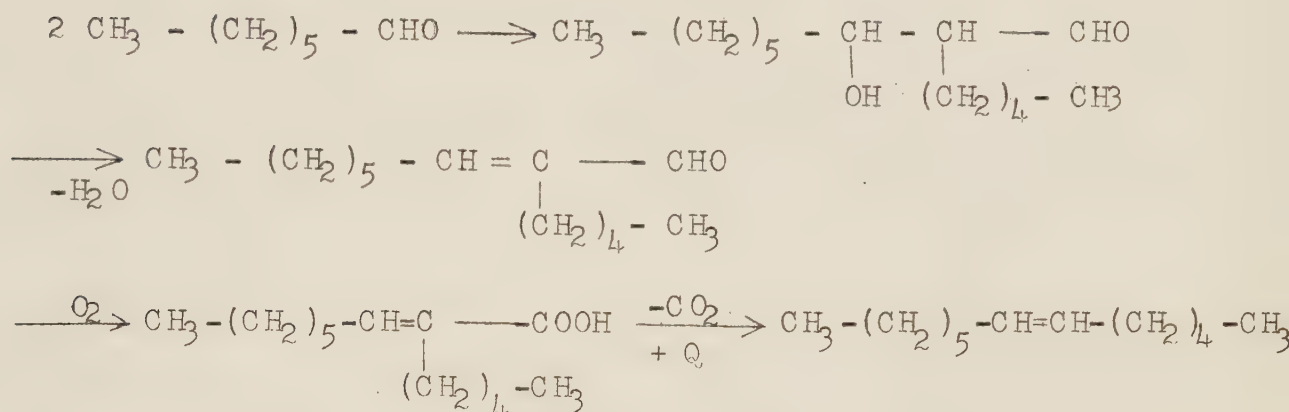
b) - Agitation en présence d'oxygène. Vingt centimètres cubes d'aldéhyde fraîchement distillé sont placés dans un flacon fermé par un rodage à deux tubulures. Une des tubulures est surmontée d'un ballon de baudruche rempli d'air, l'autre n'est utilisée que lors des prélèvements. Le tout est placé sur une secoueuse pour assurer le meilleur contact possible entre l'air et le liquide.

- Sur les prises d'essais nous prenons l'indice et faisons la chromatographie et le spectre IR.

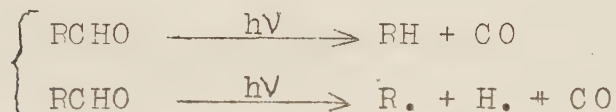
Nous remarquons sur les chromatogrammes trois pics.

- celui de l'aldéhyde, qui diminue avec le temps.
- un pic d'un produit beaucoup plus lourd dont le temps de rétention est ~ 40 minutes, qui augmente avec le temps. Nous l'appellerons X. Il correspond aux produits d'oxydation ou de crotonisation de l'heptanal, qui ont des temps de rétention identiques, ce qui ne permet pas de les séparer.
- un pic sortant presque en même temps que l'air: le temps de rétention est quelques secondes. Sa hauteur augmente aussi avec le temps, tout en restant très faible. Nous l'appelons y. Ce composé ne peut être qu'un produit de coupure. Ce n'est pas de l'hexane puisque nous avons déterminé sur un échantillon d'hexane pur le temps de rétention qui est

de trois minutes. La très faible quantité de substance à laquelle correspond ce pic ne nous a pas permis l'identification mais on peut avancer le gaz carbonique ou l'oxyde de carbone qui proviendrait, soit de la suite de réaction :



- soit de la série :



Les mesures sont réunies dans le tableau ci-dessous :

Temps Jour		0	1	2	3	6	9
n ₂₅ °C		1,411 8	1,412 5	1,413	1,413 5	1,413 5	1,413 7
Chromatogramme	Aldéhyde %	100	99	95	94	93	92
	pic X surface cm ²	0	2,4	3,8	4,8	6,0	6,7
	pic y hauteur cm	0	0	0,68	0,8	1,2	1,7

La transformation semble faible. La spectroscopie IR confirme aussi ce fait. Pourtant l'aldéhyde conservé dans des tubes à essais se comporte différemment comme le montrent les essais suivants effectués dans le but d'étudier l'influence de la lumière.

2 - Influence de la lumière.

Nous plaçons dans de petits tubes à essais de l'aldéhyde prélevé :

- d'une part dans le ballon conservé sous azote
- d'autre part dans le ballon agité en présence d'air.

et nous plaçons une série de ces tubes à la lumière et une série à l'obscurité. Nous faisons les mesures sur ces tubes à différents intervalles de temps. Il ressort de l'étude des chromatogrammes et spectres les constatations suivantes:

A la lumière solaire (Juin-Juillet). La transformation semble être la même dans les tubes quelle que soit la provenance de l'aldéhyde.

Les chromatogrammes montrent une diminution importante de l'aldéhyde, 50 %, au bout de 5 jours et pendant le même temps une augmentation du pic correspondant à X (oenanthylidène-oenanthal ou acide heptanoïque), pic dont la surface est environ dix fois plus grande que celle atteinte dans le même temps par l'aldéhyde conservé sous air. La hauteur du pic correspondant à y n'a que doublé.

Les spectres IR.

en solution dans CCl_4 montrent les pics caractéristiques de l'aldéhyde de départ soit :

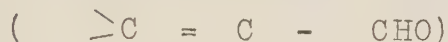
2815 et 2715 cm^{-1} dû à -CH du -CHO

1727 cm^{-1} dû à $\text{C} = \text{O}$

et en outre apparition :

- d'une bande large d'intensité faible de 3400 à 3000 cm^{-1} et 2600-2400 cm^{-1} attribuable à un -OH associé.

- d'une bande vers $1710-1705\text{ cm}^{-1}$ due à un groupement $>\text{CO}$.
- de deux bandes, une à 1690 cm^{-1} , l'autre à 1640 cm^{-1} dues à un groupement $\text{C} = \text{O}$ conjugué avec une double liaison.



Les variations entre 1600 et 700 cm^{-1} sont faibles.

à l'état pur montrent une absorption très importante au niveau des pics cités ci-dessus, qui ne permet pas de les situer exactement.

Ils montrent en outre :

- une série de pics entre 3500 et 3400 cm^{-1} qui pourraient correspondre à un $-\text{OH}$ lié par liaison hydrogène. Ces pics ne se trouvaient pas dans l'aldéhyde de départ fraîchement distillé. (Ils seraient sans doute dus à l'aldol).

- un pic à 720 cm^{-1} dû sans doute aux groupements méthylène. Ce pic se retrouve avec une intensité plus grande que dans l'aldéhyde de départ.

A l'obscurité la transformation est moins rapide qu'à la lumière. On remarque que l'aldéhyde prélevé dans le ballon conservé sous azote ne donne qu'un seul produit de transformation X, le pic correspondant à y n'apparaît pas. Au bout de cinq jours, la teneur en aldéhyde est encore voisine de 90% .

En conclusion l'heptanal semble être particulièrement sensible à la lumière et à l'oxygène et donne lieu plus à des réactions de condensation que d'oxydation.

C - DISTILLATION DE L'HEPTANAL.

Nous avons constaté au cours de la distillation d'un aldéhyde du commerce l'existence d'un résidu important ainsi que la formation d'eau. Pour identifier ce résidu, nous avons distillé un aldéhyde après lui avoir fait subir :

- un chauffage sans catalyseur
- un chauffage sous pression, sans catalyseur
- un vieillissement naturel

a) - Si l'on chauffe l'heptanal, sans catalyseur, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'un séparateur de DEAN et STARK, et muni d'un thermomètre plongeant au fond, on observe la formation d'eau presque immédiatement: en même temps, la température dans le liquide en ébullition, qui était au début celle de l'aldéhyde (155°C) s'élève pour atteindre 208°C après 11 heures de chauffage.

- Après élimination de l'eau et séchage, on distille sous vide (20mm) et sous azote; on recueille plusieurs fractions :

- la première correspond à de l'heptanal non transformé. Nous l'identifions par le spectre, l'indice, la 2-4 dinitrophénylhydrazone (nous l'appellerons D N P H) de point de fusion 108°C.
- la deuxième fraction qui contient des traces d'eau donne une D N P H orange claire de point de fusion 128°C - 130°C. Elle est redistillée et séparée à son tour en trois fractions.
 - . une fraction de tête donnant un précipité peu abondant avec la 2-4 dinitrophénylhydrazine et qui est sans doute de l'acide heptanoïque contenant un peu d'aldéhyde.
 - . une fraction donnant un précipité abondant de D N P H, PF = 130°C, orangé; et un pic, à la spectro IR à 1705 cm⁻¹.
 - . une fraction à point d'ébullition plus élevé et correspondant à l'oénanthylidène-oénanthal pur.
- La Troisième fraction correspond à l'oénanthylidène-oénanthal pur.
- Le résidu assez important est une huile réfringente brune, qui donne avec le 2-4 D N P H une couche huileuse rouge sombre qui ne cristallise pas, même à la longue.

PACKES (53) signale que les aldols déshydratables facilement donnent les D N P H, des aldéhydes crotoniques correspondants et l'aldolisation étant réversible il se forme aussi une faible quantité de D N P H de départ.

b) - L'aldéhyde chauffé sous pression.

Nous chauffons 100 g, soit 0,877 mole d'aldéhyde dans une bombe de 250 ml. La température monte en quatre heures à 310°C, la pression est alors de 38,5 kg. La vaporisation totale de l'aldéhyde dans ce volume aurait donné une pression de 78,5 kg. Nous récupérons 92 g de produit qui après décantation donnent 87,5 g de phase organique et 3,5 g d'eau.

Après séchage on distille la phase organique sous vide (3 mm) et sous azote. On sépare en trois fractions qui donnent toutes des 2-4 dinitrophénylhydrazones. Par spectroscopie IR on voit des pics à :

. pour la fraction 1: 1722, 1705, 1685, 1635 cm^{-1} d'intensité presque égale.

. pour la fraction 2. Des pics d'intensité faible à 1725 cm^{-1} et forte à 1685 et 1635 cm^{-1} , le pic à 1450 cm^{-1} est augmenté. On voit apparaître de nouveaux pics à 1370, 1165 et 1085 cm^{-1} .

. pour la fraction 3. Spectre identique à celui de la deuxième fraction.

. pour le résidu. Un pic à 1725 cm^{-1} intense. Les pics à 1690 et 1635 cm^{-1} ont une intensité moyenne. Pics importants à 1168 cm^{-1} et 1358 cm^{-1} .

La redistillation de la première fraction permet d'isoler l'heptanal non transformé (30 g). Toutes les autres fractions de la redistillation donnent des 2-4 D N P H correspondant à l'oenanthyliène-oenanthal et plusieurs pics de 1700 à 1685 cm^{-1} .

Le résidu donne avec la 2-4 D N P H une huile.

c) Quand on distille sous vide (1 mm) et sous N_2 de l'aldéhyde ayant subi un vieillissement naturel, on observe un dégagement d'eau qui rend la distillation difficile. Comme précédemment, seule la première fraction est certainement de l'heptanal non transformé. Toutes les autres présentent des réactions d'aldéhyde et à la spectroscopie IR ont des pics à 1725, 1705, 1685 et 1635 cm^{-1} .

Toutefois le résidu de la distillation s'est révélé être intéressant. C'est un solide qui une fois recristallisé dans l'alcool donne un produit blanc de point de fusion $F = 82-84^{\circ}\text{C}$.

Il est peu dense, insoluble dans l'eau, la soude 2 N, l'HCl 2 N à chaud ou à froid, H_3PO_4 85 %; peu soluble dans l'acétone, soluble dans l'alcool à chaud et non à froid. Soluble dans le tétrachlorure de carbone et l'éther. Un dosage montre qu'il n'y a pas d'acide.

Le spectre I.R. donne les pics suivants à :

- 2950, 2925, 2368, 2855 cm^{-1} qui correspondent aux groupements méthyl et méthylène.

- 1710 cm^{-1} et points d'inflexion à 1730 et 1680 cm^{-1} . Ce qui montre la présence d'un groupement carbonyle et l'absence de double liaison conjuguée avec ce groupement.

- 1450, 1430, 1400, 1350, 1122, 1055 cm^{-1} d'intensité faible.

Ce corps ne possède pas de fonction alcool.

L'analyse élémentaire nous donne les teneurs suivantes :

C	(78,58 %	H	(12,61 %
	(78,49 %		(12,41 %

Nous avons alors cherché une formule brute correspondant à cette analyse et tenant compte de la structure donnée par IR. Nous pensons qu'il s'agit d'un polymère de l'heptanal. Les expériences précédentes nous ont montré que le mode de polymérisation le plus probable est l'aldolisation suivie ou non de crotonisation. Il n'y a donc pas de perte d'atomes de carbone. Nous avons cherché une formule brute dans laquelle le nombre de C soit un multiple de 7. Nous avons retenu quatre formules possibles:

a $\text{C}_{49} \text{H}_{92} \text{O}_4$ qui correspond à $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O})_7 - 3 (\text{H}_2\text{O})$

P M = 745,23

% calculé C = 78,97 H = 12,44 O = 8,59

b $C_{42} H_{80} O_4$ qui correspond à $(C_7 H_{14} O)_6 - 2 (H_2 O)$

$$P M = 649,06$$

$$\% \text{ calculé } C = 77,96 \quad H = 12,66 \quad O = 9,38$$

c $C_{35} H_{66} O_3$ qui correspond à $(C_7 H_{14} O)_5 - 2 (H_2 O)$

$$P M = 534,88$$

$$\% \text{ calculé } C = 78,58 \quad H = 12,44 \quad O = 8,97$$

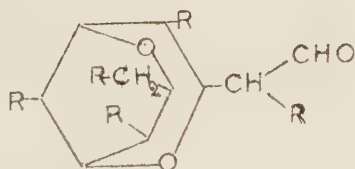
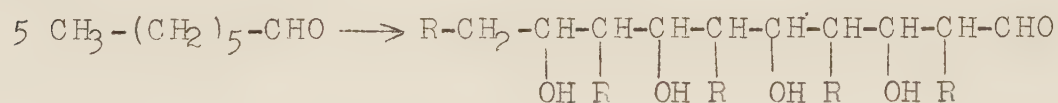
d $C_{21} H_{40} O_2$ qui correspond à $(C_7 H_{14} O)_3 - H_2 O$

$$P M = 324,53$$

$$\% \text{ calculé } C = 78,20 \quad H = 11,88 \quad O = 9,92$$

Seule la formule c correspond exactement à l'analyse.

Nous avons pensé qu'il avait pu se produire une aldolisation entre cinq molécules d'aldéhyde, au cours du stockage et que pendant la distillation il se serait produit une déshydratation entre les fonctions $-OH$ pour donner des cycles à six côtés suivants :



avec $R = (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$

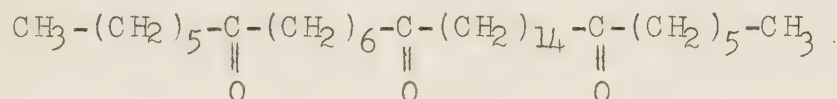
Dans le but de confirmer notre hypothèse nous avons fait faire le spectre de masse, et le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce produit.

La spectrométrie de masse montre bien la présence de composé de masse 534 et de formule brute $C_{35}H_{66}O_3$, formé par une double déshydratation de cinq molécules d'heptanal. Mais de nombreux fragments de masse 113, 225, 337, ont fait supposer une structure différente de celle que nous avons proposée.

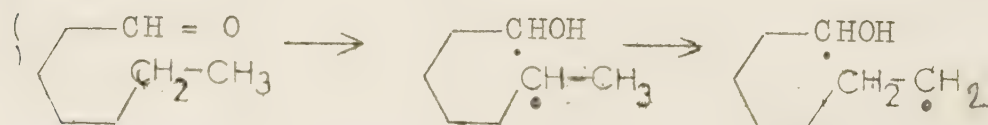
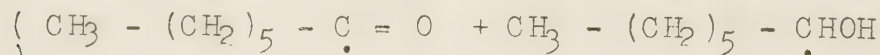
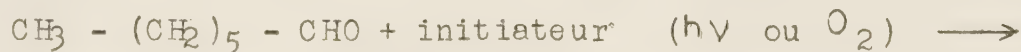
Les résultats de la PMN, faite en solution de $CDCl_3$ à $30^\circ C$, donnent pour la répartition des protons :

Type	Nombre de Protons	Nombre de groupements
$\begin{array}{c} -C-CH_2 \\ \\ O \end{array}$	12	6
- CH_2 -aliphatique	48	24
- CH_3 aliphatique	6	2

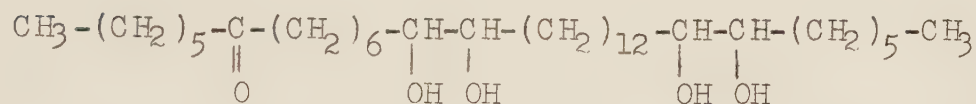
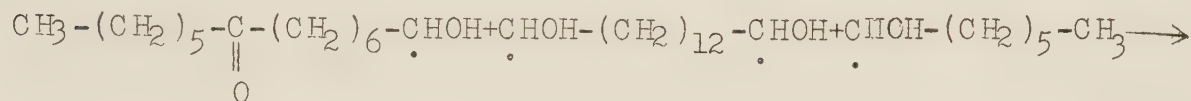
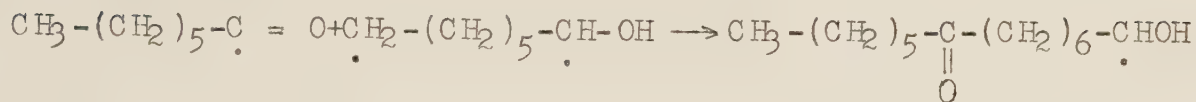
Ce qui correspond à la formule linéaire suggérée par la spectrométrie de masse. C'est-à-dire :



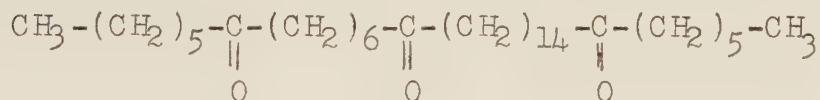
Cette formule n'est pas en désaccord avec le spectre IR, ni avec l'analyse. Mais pour expliquer les liaisons par le groupement $-CH_3$ terminal de l'heptanal, nous sommes obligé de faire intervenir un mécanisme radicalaire et non plus un mécanisme d'aldolisation. Nous aurions alors la série de réaction :



Puis par union des radicaux libres nous aurions :



Ces α glycols se déshydratent en donnant des cétones. On aura alors :



Il peut se former un grand nombre de produits intermédiaires, ce qui expliquerait la complexité des fractions recueillies à l'analyse.

Nous nous proposons dans un travail ultérieur d'approfondir l'étude de ces réactions radicalaires des aldéhydes.

C O N C L U S I O N

Le but que nous nous étions fixé était l'étude d'une réaction d'acétalisation d'aldéhyde, catalysée par une résine échangeuse d'ions, la réaction étant suivie par chromatographie en phase vapeur qui permet de mettre en évidence la disparition progressive des réactifs et l'apparition des produits de la réaction, eau et acétal :



Dans une première partie, nous avons étudié les conditions de l'analyse quantitative par chromatographie gaz-liquide et avons fait le choix d'une colonne renfermant une phase stationnaire convenable pour les composés ci-dessus, à savoir aldéhyde, alcool, acétal et eau. En particulier, nous avons trouvé que les facteurs de proportionnalité relatifs qu'il faut introduire dans toute analyse quantitative sont indépendants des concentrations pour les corps étudiés.

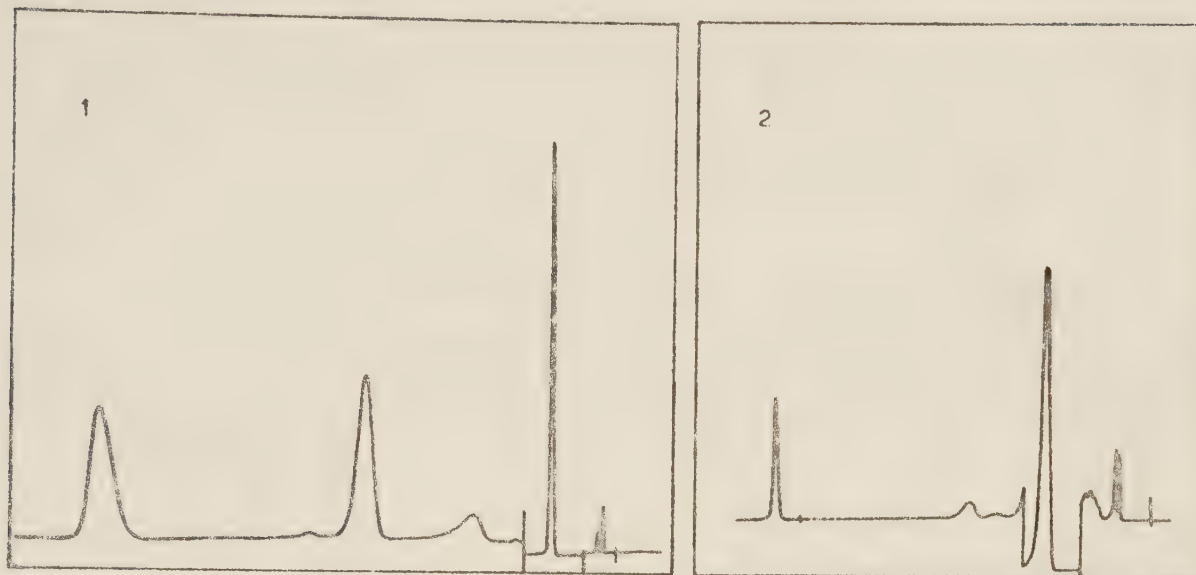
Dans une deuxième partie nous avons étudié la réaction de l'heptanal sur l'alcool éthylique catalysée par une résine échangeuse d'ion. Cette technique permet facilement d'isoler du catalyseur les réactifs et les produits de la réaction. Nous avons constaté que l'aldéhyde était consommé en trop forte quantité par rapport à l'acétal formé ou à l'alcool disparu. Nous pouvons, cependant, dire que la réaction est du premier ordre.

La consommation exagérée de l'aldéhyde est due à une réaction secondaire que nous nous sommes proposés d'étudier dans une troisième partie. On sait qu'un aldéhyde s'oxyde à l'air, qu'il s'aldolise, se crotonise, se polymérise en présence de catalyseurs acides ou alcalins. L'heptanal semble très sensible à ces réactions de condensation puisque le simple chauffage de cet aldéhyde pur libère de l'eau et à la distillation laisse un résidu important dans lequel nous avons pu isoler l'oenantylidène-oenantal ainsi que des produits de condensation plus élevée; donc sans catalyseur (à moins que la paroi de verre suffise) l'heptanal se condense sur lui-même.

Nous avons en outre pu mettre en évidence une photopolymérisation de l'heptanal en isolant un dérivé cristallisé dont la structure a pu être déterminée à l'aide de diverses méthodes physiques. Nous avons proposé un mécanisme de réaction.

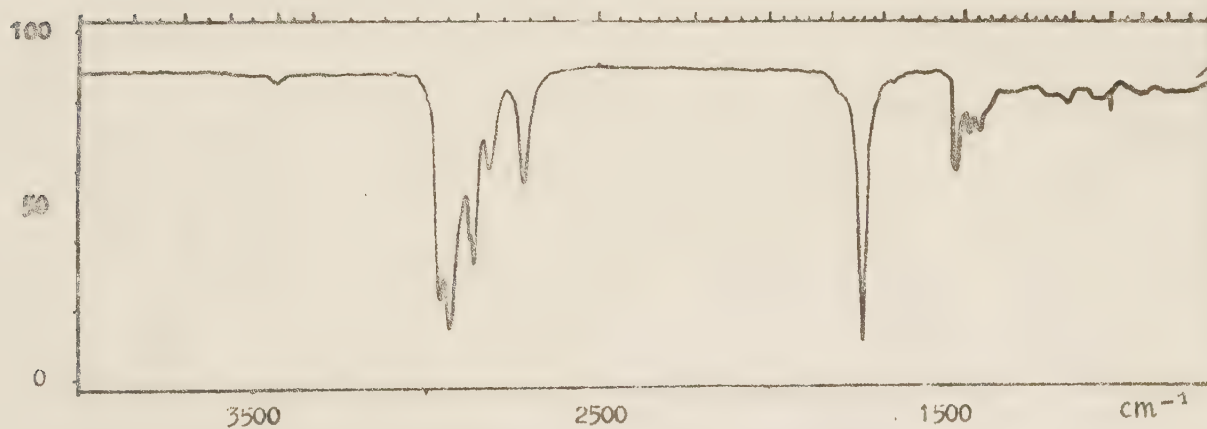
CHROMATOGRAMMES

- 1- Réaction d'acétalisation - Mélange réactionnel après 20 heures.
- 2- Etude de l'aldéhyde - Aldéhyde exposé 5 jours à l'air et à la lumière.

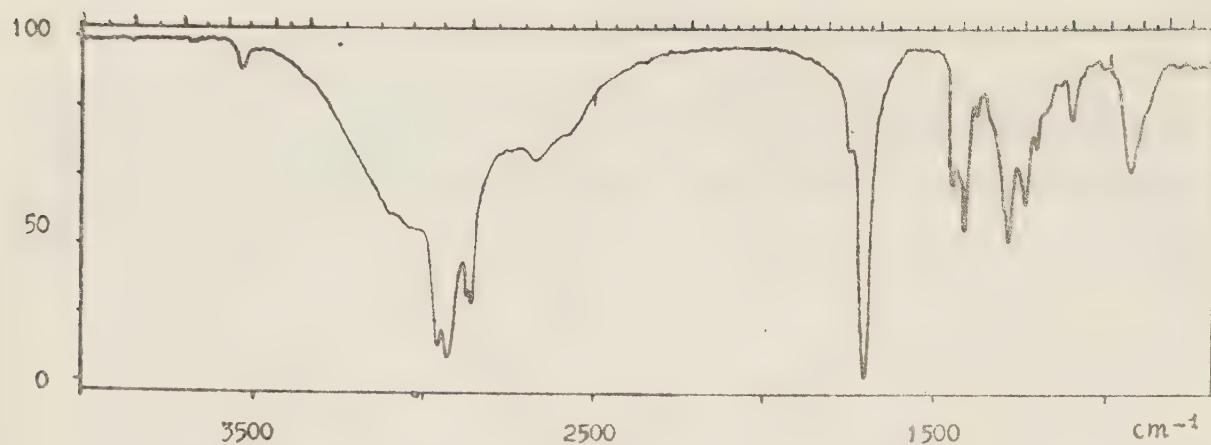


SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

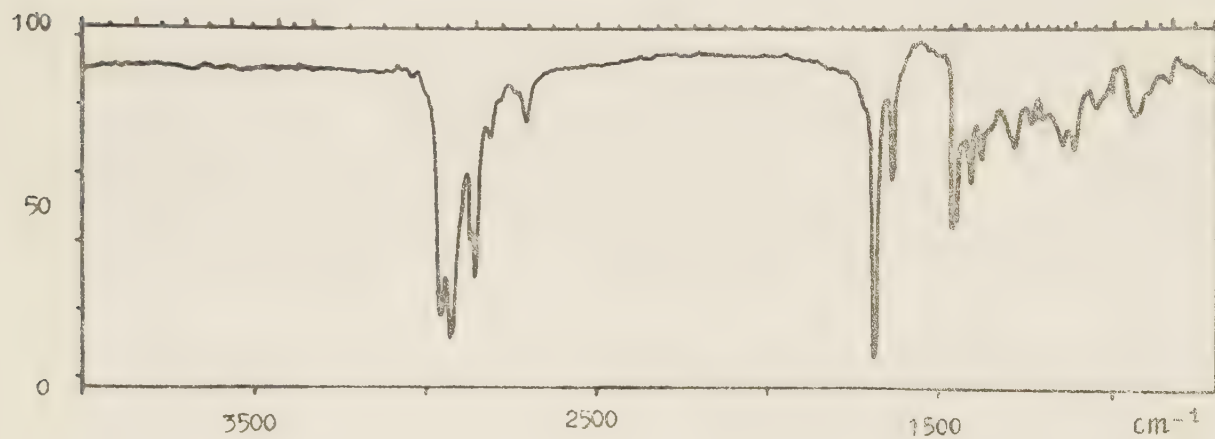
1°- ALDEHYDE HEPTYLIQUE



2°- ACIDE HEPTANOIQUE



3°- OENANTHYLIDENE-OENANTHAL

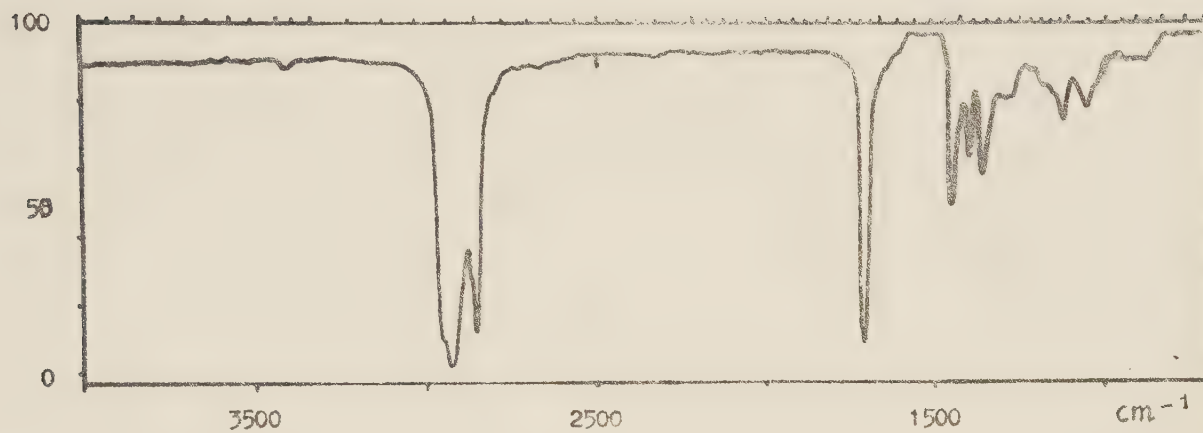


4°- ACETAL DIETHYLIQUE DE L'HEPTANAL

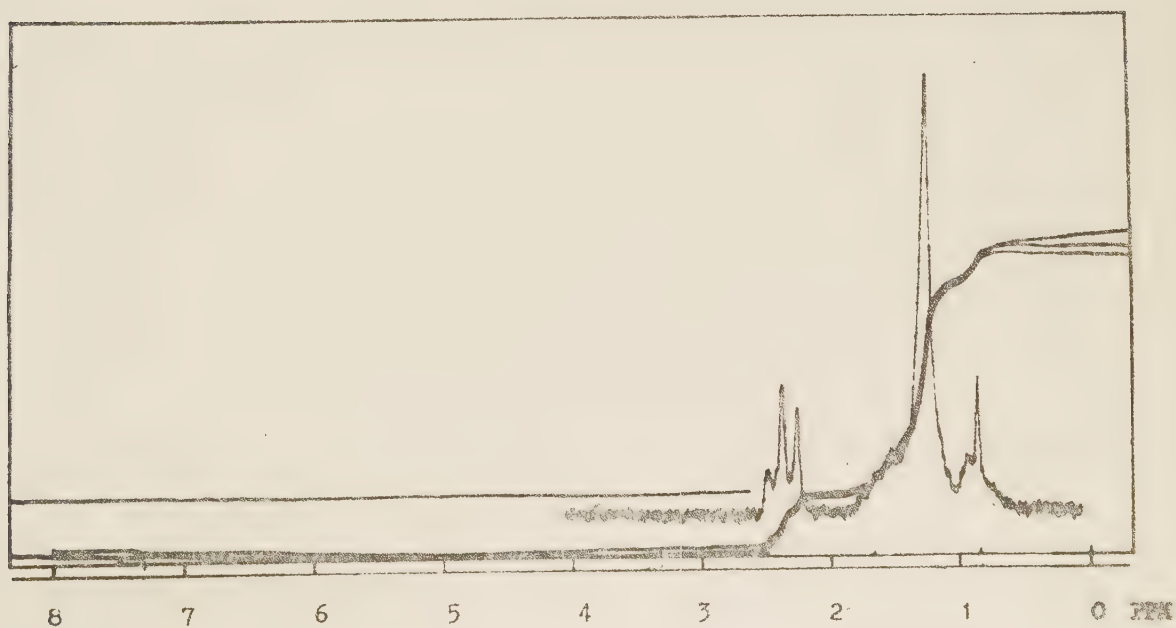




1- Spectre d'absorption infra-rouge.



2- Spectre de résonance paramagnétique nucléaire.



A N N E X E

+++++

Complément à la page 60

L'ordre d'une réaction peut être déterminé en trouvant quelle fonction de la concentration est linéaire par rapport au temps.

Pour une réaction comprenant deux réactifs A et B, la vitesse v a pour expression :

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k [A]^a [B]^b$$

Or dans le cas de l'acétalisation, deux molécules d'alcool (B) sont consommées pour une d'aldéhyde (A). d'où :

$$[B] = 2 [A]$$

$$\text{et } \frac{d[A]}{dt} = 2k^b [A]^{a+b} = k' [A]^{a+b}$$

$$\frac{d[A]}{[A]^{a+b}} = k' dt$$

Les résultats obtenus montrent que seule la courbe $\log \frac{[A]}{[A_0]} = f(t)$ est une droite.

donc la somme des coefficients a+b est égale à 1

La réaction d'acétalisation a donc un ordre global égal à 1.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - A.I.P. MARTIN, R.L.M. SYNGE; Biochem. J., 1941, 35, 1358
- 2 - A.T. JAMES, A.J.P. MARTIN; Biochem. J., 1952, 50, 679
- 3 - A.E. MESSMER, D.M. ROSIE, P.A. ARGABREIGHT; Anal. Chem. 1959, 31, 230
- 4 - L.J. SCHMAUCH, R.A. DINERSTEIN; Anal. Chem.; 1960, 32, 343
- 5 - E.G. HOFFMANN; Anal. Chem., 1952, 34, 1216
- 6 - B.D. SMITH, W.W. BOWDEN; Anal. Chem. 1964, 36, 87
- 7 - D.M. MS. KAUFER, Thesis Purdue University Lafayette Ind. 1961
- 8 - A.I.M. KEULEMANS, A. KWANTES, G.A. RIJNDENS, Anal. Chim. Acta., 1957, 16, 29
- 9 - D. HARVEY, G.O. MORGAN, dans "Vapour Phase Chromatography" D.H. DESTY ed. Academic Press New York 1957, p.74
- 10 - J.G. KEPPLER, G. DIJKSTRA, S. CHOCS, Ibid, p.222
- 11 - J. BOHEMEN, J.H. PUPNELL, J. Appl. Chem., 1958, 8, 433
- 12 - P. CHOVIN, J. LEBRE; "Théories et techniques de la chromatographie en phase gazeuse" dans "Monographies de chimie organique -II- Chromatographie en chimie organique et biologique - volume 1 - publié sous la direction de E. LEDERER Ed. MASSON et Cie, PARIS 1959, p.309
- 13 - H.H. HAUSDORF dans "Vapour Phase Chromatography", D.H. DESTY, Ed. Academic Press New-York, 1957, p.377
- 14 - R.M. SOEMANTRI, H.I. WATTERMANN; J. Inst. Pétrol., 1957, 43, 94
- 15 - M. DIMBAT, P.E. PORTER, F.H. STROSS; Anal. Chem. 1956, 38, 290
- 16 - J.S. LEWIS, H.W. PATTON; "Gaz Chromatography" V.J. COATES, H.J. NOEBELS, I.S. FAGERSON; Ed. Academic Press, New-York, 1958, p.145

- 17 - L.J. NUNEZ, W.H. ARMSTRONG, H.W. COGSWELL, Anal.Chem., 1957, 29, 1165
- 18 - D.M. ROSIE, R.L. GROB, Anal.Chem., 1957, 29, 1263
- 19 - L.C. BROWNING, J.O. WATTS; Anal. Chem., 1957, 29, 24
- 20 - A.I.M. KEULEMANS; "Gas Chromatography", REINHOLD Ed. New-York, 1957, p.85
- 21 - A.WASSILJEWA; Physik. Z., 1904, 5, 737
- 22 - W. SUTHERLAND; Phil. Mag., 1895, 40, 421
- 23 - M. THIESEN; Verhandl. dent. Physik. Ges. 1902, 4, 348
- 24 - M. ROSIE, R.L. GROB; Anal. Chem., 1956, 28, 290
- 25 - B.D. SMITH, W.W. BOWDEN; Anal. Chem., 1964, 36, 87
- 26 - J. LEBBE dans "Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse", publié sous la direction de J. TRANCHANT, Ed. MASSON et Cie, p.178
- 27 - A. PREVOT dans "Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse", publié sous la direction de J. TRANCHANT, Ed. MASSON et Cie, p.158
- 28 - K.L. WOLF, K. MERKEL; Z. Physik. Chem., 1940, A.187, 61
- 29 - ANON; Schimmel and Co. Ann. Rept. 1933, 71
- 30 - LANDER; Trans Faraday Soc., 1948, 44, 729
- 31 - F.E. Mc. KENNA, H.V. TARTAR, E.C. LINGAFELTER; J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 604
- 32 - RUTOVSKII, R.S. ZAPRODINA; J. Applied. Chem., U.R.S.S., 1938, 11, 302 (en allemand 310)
- 33 - A. MULIER, Ber; Ber., 1941, 74 B, 1745
- 34 - F.E. Mc. KENNA, H.V. TARTAR, E.C. LINGAFELTER; J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 729
- 35 - I.L. GAUDITZ; Z. Physik. Chem., 1941, B 48, 228
- 36 - J. CANTACUZENE, A. KIPPMANN; C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 2714

- 37 - J.S. FORRESTER; Anal. Chem. U.S.A., 1960, 32, 1668
- 38 - R.S. JUVET Jr, JEN CHIU; J. Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 1560
- 39 - C.K. INGOLD "Structure and mechanism in organic chemistry"
Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953, p.334
- 40 - HSU - PING CHEN, - FENG - YING CHIANG, JANG - LING, HSIAO,
CHIH - JUI - TSAI, HSIA - MEN TA HSUEH HSUEH PAO,
TZU JANK'O HSUEH; 1959, n°2, 11-17
- 41 - DEDUVE; Bull. Soc.Chim.,Belge, 35, 42
- 42 - CLAISEN; Per., 1907, 40, 2711
- 43 - ADAMS et Coll.; Amer. J.C.S., 47, 1358
- 44 - DOX; Organ. Synthèses, (III), 1923, 1
- 45 - P.MASTAGLI et Coll., Bull. Soc.Chim., 1954, 51
- 46 - G.V. AUSTERWEIL, R.PALLAUD; Bull. Soc.Chim. 1954,21, 1164
- 47 - F.I.A.T.; Report, P.B.; 1946, 42802, MYERS
- 48 - S.SUSSMAN; Ind. Eng.Chem., 1946,38,1228
- 49 - G.LAGRANGE, P.MASTAGLI, Z. ZAFIRIADI; Compt Rendu, 1953,
236, 616
- 50 - G.DURR, P.MASTAGLI; Bull.Soc.Chim.France, 1955, 268
- 51 - L. PALFRAY, S.SAFETAY, P. MASTAGLI; Compt Rendu,1936,203,1523
- 52 - M. PACKES; Bull. Soc. Chim. France, 1942, 2, 60
- 53 - M.PACKES; Bull. Soc. Chim. France, 1942, 2, 274
- 54 - S. SIGGIA "Quantitative Organic Analysis via fonctionnal
groups" 3e édition. Ed. JOHN WILEY and Sons, Tne, p.73
-

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE	
<u>I - Théorie</u>	5
<u>A Définitions</u>	
<u>B Analyse quantitative</u>	9
1 - Principe de fonctionnement d'une cellule à conductibilité thermique	9
2 - Facteurs influençant la mesure	10
3 - Calcul de la réponse donnée par une cellule à conductibilité thermique	13
4 - Conductibilité thermique des mélanges gazeux	18
5 - Valeur théorique du facteur de réponse	20
6 - Accord avec l'expérience	22
<u>II - Pratique</u>	
<u>A Mise au point du dosage</u>	25
1 - Obtention et propriétés des constituants	25
2 - Appareil utilisé	27
3 - Principales difficultés à résoudre	28
4 - Choix des conditions opératoires	29
<u>B Méthode de dosage</u>	32
1 - Mesure des surfaces	32
2 - Détermination des coefficients de proportionnalité relatifs	33
3 - Vérification de la linéarité de la réponse	40
CHAPITRE II - ETUDE DE LA REACTION D'ACETALISATION DE L'HEPTANAL.	
<u>I - Etude théorique</u>	
<u>A Données bibliographiques sur la formation d'acétal</u>	49
<u>B Résines échangeuses d'ions</u>	51

II - Etude expérimentale

A	Mode opératoire	55
B	Résultats	56
C	Etude de la réaction	59
1	- Bilan de la réaction	59
2	- Détermination de l'ordre de la réaction . .	60
3	- Mise en évidence par chromatographie de l'existence d'une réaction secondaire . . .	65

CHAPITRE III - ETUDE DE L'ALDEHYDE

I - <u>Données bibliographiques</u>	69
---	----

II - <u>Etudes expérimentales</u>	71
---	----

A	<u>Méthodes employées</u>	71
B	<u>Variation des propriétés de l'aldéhyde en fonction du temps</u>	75
1	- Influence de l'oxygène	76
2	- Influence de la lumière	78
C	<u>Distillation de l'heptanal</u>	79
1	- Après un chauffage sans catalyseur	80
2	- Après un chauffage sous pression	81
3	- Après un vieillissement naturel	81

CONCLUSION	87
----------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	89
-------------------------	----

VU :

Les membres du Jury

MM. Ch. EYRAUD

R. GEFLIN

J. ROBIN

Ch. DANEYROLLE

VU

et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté

des Sciences

l'Assesseur,

G. MESNARD.

VU et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 20 Mai 1965,

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

